АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ
64059—67472

*

№ 20 1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
РЕФЕРАТИВНОГО ЖУРНАЛА

Н. В. Агеев, В. В. Алпатов, Г. Д. Афанасьев, В. И. Дикушин, В. Ю. Ломоносов, С. М. Никольский, К. Ф. Огородников, Д. Ю. Панов (председатель редколлегии), В. В. Покшишевский, Л. И. Седов, В. В. Серпинский, Э. В. Шпольский

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

ХИМ

XUM

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский.* УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *И. А. Зайцев*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ И ГРУПП: *Х. С. Багдасарьян, Д. А. Бочвар, Л. М. Броуде, А. И. Бусев, М. Е. Дяткина, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, Б. А. Сасс-Тисовский, В. А. Соколов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

Рефераты 64059—67472 № 20 25 октября 1956 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

64059. **От Комиссии по номенклатуре химических соединений при ОХН АН СССР.** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 7, 882—883; Latv. PSR, Zinātņ. Akad. Vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 5, 125—127; ENSV teaduste Akad. toimedised. Tehn. ja füüs.-matem. teaduste seer., Изв. АН ЭстССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1956, 5, № 1, 82—84; Укр. хим. ж., 1956, 22, № 3, 411—413; Ж. физ. химии, 1956, 30, № 7, 1684—1686; Коллоид. ж., 1956, 18, № 3, 383—384; Хим. пром-сть, 1956, № 3, 188—189

Задача вновь организованной Комиссии — разработка и введение в практику на языках народов СССР научной номенклатуры хим. соединений (адрес: Москва, Б. Калужская, 14, Отделение хим. наук АН СССР). Публикуется список хим. элементов, содержащий официальные названия и символы, рекомендуемые для печати и педагогич. практики, а также ат. веса на 1956 г. Д. Т.

64060. **Химия на сессии Академии наук УССР, посвященной вопросам использования атомной энергии в мирных целях. Шилов Е.,** Укр. хим. ж., 1956, 22, № 3

Сессия состоялась в Киеве 5—8 марта 1956 г.

64061. **О химической науке. Челинцев Г. В.** (A kémiai tudományról II. Gselincev G. V.), Magyar kém. folyóirat, 1954, 60, № 9, 283—288 (венг.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 8898; начало см. РЖХим, 1955, 54238. Д. Т.

64062. **Периодический закон Д. И. Менделеева и геохимия. Кедров Б. М.,** В сб.: Очерки по истории геол. знаний, М., Изд-во АН СССР, 1955, вып. 4, 3—41

Доклад в Ин-те геологич. наук АН СССР 16 апреля 1953 г. Рассматриваются: роль геохим. исследований в открытии гафния и рения; периодич. система в связи с распределением в-ва в природе; диагональные ряды в таблице и их роль в геохимии; общая идея эволюции в-ва в геохимии. А. Ф.

64063. **К истории открытия германия (экасилиция). Добротин Р. Б.** Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 10, 55—59

В статье использованы материалы из Научного Архива Д. И. Менделеева при Ленингр. ун-те. Д. Т.

64064. **Научные исследования и развитие химической промышленности в СССР. Николеску** (Cercetarea ştiintifică originala şi dezvyoltarea industrie chimice în U.R.S.S. Nicolescu I. V.), Rev. chim., 1954, 5, № 10, 475—477 (рум.)

64065. **Химия в археологии и живописи. Ямасаки** (美術史及び考古學と化學との境界 . 山崎一雄), 化學の領域, Кагаку-но рейки. 1953, 7, № 3, 1—6 (япон.)

64066. **Стекольное производство и история. Шульц** (Glasindustrie und Geschichte. Schulz Hans), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, 7, № 5, 161—164 (нем.; рез. англ., франц.)

О значении историч. исследований в области произ-ва стекла в древности и в средние века для научного освещения неясных вопросов рецептуры и технологии.

64067. **Древнерусские стекла и огнеупорные изделия. Безбородов М. А.** Краткие сообщ. о докл. и полевых исслед. Ин-та истории матер. культуры АН СССР, 1956, вып. 62, 66—83

См. также РЖХим, 1955, 48127, 48128.

64068. **История производства сахара в Китае. Юань Хань-цин** (我國製糖的歷史 . 袁翰青), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 8, 505—511 (кит.)

Исторический очерк по 1930 г. Библ. 34 назв. Д. Т.

64069. **История мыла. Фок** (De Geschichte und Entwicklung der Seife. Fock Milos), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, 80, № 21, 550; № 22, 586—587 (нем.)

Сведения из истории моющих средств начиная с древности. Д. Т.

64070. **Красильное дело в Польше в эпоху Возрождения. Бартковнч** (Kunszt farbiarstwa w Polsce w dobie Odrodzenia. Bartkowicz Stanisław), Zesz. nauk. Politechn. łódskiej, 1956, № 12, 3—33 (польск.; рез. русс., англ.)

Исторический очерк. Приведены описания красителей и способов крашения. Использованы архивные материалы. Д. Т.

64071. **Физическая химия в Московском университете за 200 лет. Фигуровский Н. А.** (Chimia fizică la Universitatea din Moscova în decurs de 200 de ani. Figurovski N. A.), An. Rom.-Sov. Ser. chim. 1956, 10, № 2, 149—156 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 42240

64072. **Кристаллографические законы, открытые и сформулированные Е. С. Федоровым. Михеев В. И., Шафрановский И. И.,** В сб.: Кристаллография, 1955, вып. 3, Л., 97—112

ХИМ

64073. Оптик Гинан. Буркен (The «Guinand», «Guinandage» and their inventor Pierre-Louis Guinand the Optician. Bourquin Julien), Proc. Internat. Comm. Glass, 1954, **1**, June, 56—67 (англ.)
Очерк жизни и деятельности Пьера-Луи Гинана (1748—1824), изобретателя способа механич. перемешивания стекломассы при получении оптич. стекол.

64074. Ученые и изобретатели. Из истории каучука. Фриц Гофман.—(Entdecker und Erfinder. Bildnisse aus der Geschichte des Kautschuks. Fritz Hofmann.—), Kautschuk und Gummi, 1956, **9**, № 1, 10 (нем.)

64075. 100-летие синтетических красителей. Гленц, Фанке (100 Jahre synthetische Farbstoffe. Glenz Heinrich, Fanke Werner), Textil- und Faserstofftechnik, 1956, **6**, № 6, 279—280 (нем.)
См. также РЖХим, 1956, 60613—60616. Д. Т.

64076. Перкины, семья химиков-органиков. Робинсон (The Perkin family of organic chemists. Robinson Robert), Endeavour, 1956, **15**, № 58, 92—102 (англ.)
О жизни и деятельности В. Г. Перкина (1838—1907) и его сыновей Вильяма Генри Перкина мл., Артура Джорджа Перкина и Фредерика Моллво Перкина.

64077. Йозеф Мария Эдер. Зоммер (Józef Maria Eder. Sommer Stanisław), Fotografia, 1956, **4**, № 3, 13 (польск.)
О работах в области фотографии и химии фотографич. процессов И. М. Эдера (1855—1944), профессора Венского политехнич. ин-та в связи со 100-летней годовщиной со дня рождения. W. Tuszko

64078. Проф. В. В. Вольферц. Миронов А. Мясная индустрия СССР, 1956, № 2, 59
В. Ю. Вольферц (1874—1946) — крупный специалист в области технологии и ветеринарно-санитарной экспертизы мяса и мясопродуктов. Д. Т.

64079. Академик Йозеф Гануш. Говорка (Akademik Josef Hanuš. Hovorka Václav), Věst. ČSAV, 1956, **65**, № 3-4, 237—245 (чеш.)
Некролог. Приведен список публикаций, посвященных И. Ганушу, 18 назв. См. также РЖХим, 1956, 42177. Д. Т.

64080. Академик Йозеф Гануш. Говорка (Akademik Josef Hanuš. Hovorka V.), Chem. listy, 1956, **50**, № 3, 333—336 (чеш.)

64081. Ирен Жолио-Кюри. Баумгартен-Трамер (Irène Joliot-Curie. Baumgarten-Tramer Franziska), Chimia, 1956, **10**, № 6, 136—140 (нем.)

64082. Абрам Михайлович Рубинштейн. Некролог. Звягинцев О. Е., Николаев А. В., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 4, 609—614
А. М. Рубинштейн — зав. лабораторией Ин-та общей и неорганич. химии АН СССР, проф. Моск. ин-та цветных металлов и золота, крупный специалист в области химии комплексных соединений и аффинажа благородных металлов. Приведен список трудов. Д. Т.

64083. Герман Штаудингер. Брусон, Марк (Hermann Staudinger. Bruson H. A., Mark H.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 93, 387—388 (англ.)
Вводная статья к номеру журнала, посвященному Г. Штаудингеру в связи с его 75-летием. Д. Т.

64084. Анатолий Кириллович Бабко.— Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 365—366
См. РЖХим, 1956, 53499.

64085. Николай Николаевич Семенов — создатель теории цепных реакций. Чирков Н. М., Воеводский В. В., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 4, 722—728
К 60-летию со дня рождения. См. также РЖХим, 1956, 57122 Д. Т.

64086. Академик А. Н. Теренин. Вартанян А. Т., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 5, 962—967
К 60-летию со дня рождения академика А. Н. Теренина, известного исследователя в области фотохимии.

64087. Объединение для содействия преподаванию математических и естественных наук в ГДР. Реннеберг, Вернер (Vereinigung zur Förderung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichts in der DDR. Renneberg W., Werner K.), Chem. Schule, 1955, **2**, № 3, 139—140 (нем.)
Сообщение о собрании инициативного комитета по организации Объединения (29 марта 1955 г., Берлин).

64088. 46-е общее собрание Германского общества содействия преподаванию математических и естественных наук. Реннеберг (Die 46. Hauptversammlung des Deutschen Vereins zur Förderung des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts. Renneberg Werner), Chem. Schule, 1955, **2**, № 3, 140—141 (нем.)
Краткое сообщение о докладах (12—16 апреля 1955 г., Марбург на Лане). М. С.

64089. О XXVIII Международном конгрессе промышленной химии в Мадриде. Лепешков И. Н., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 4, 874—877
Краткое сообщение члена делегации СССР. Д. Т.

64090. Основы химии для заводского механика. Кат, Кат (The fundamentals of chemistry for the plant engineer. Kut D., Kut S.), Industr. Heat. Engr, 1953, **15**, № 93, 216—219; № 94, 243—245, 249; № 95, 275—278; № 96, 310—313; № 97, 331—333; № 98, 369—371; 1954, **16**, № 99, 17—18, 20; № 100, 54—56; № 101, 70—73 (англ.)
Начало см. РЖХим, 1954, 36486.

64091. Новый учебный план по химии в советской десятилетней средней школе. Тике (Der neue sowjetische Chemielehrplan für Zehnjahrschulen. Thieke Boris), Chem. Schule, 1955, **2**, № 2, 73—82 (нем.)
Подробный разбор плана на 1954/55 уч. г. в сравнении с планом 1951 г. М. С.

64092. О воспитании материалистического мировоззрения при преподавании органической химии в средней школе. Чэнь Го-цинь (我怎樣加強有機化學教學的思想性．陳國欽), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 7, 421—423 (кит.)

64093. О систематичности в подготовке урока, его проведении и повторении пройденного. Хэ Цзянь (備課，講課及複習與系統性的關係．賀健), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 7, 425—427 (кит.)
Методическая статья. Д. Т.

64094. Стимулирование внимательности и самостоятельного мышления учащихся в классе. Ван Цзюэ-бо (我在課堂上是怎樣喚起學生的注意力和啓發學生獨立思考的．汪爵伯), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 7, 429—431 (кит.)
Методическая статья. Д. Т.

64095. Развитие у учащихся способности формулировать определения химических понятий. И Ай (盡量啓發學生自已來歸納名詞定義．變艾), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 7, 437 (кит.)
Методическая статья. Д. Т.

64096. К вопросу о введении формул и уравнений в преподавание химии в начальной школе. Фрис (Zur Einführung von Formeln und Gleichungen im Chemieunterricht der Grundschule. Fries Eberhard), Chem. Schule, 1955, **2**, № 5, 233—236 (нем.)
Методическая статья. М. С.

64097. О значении зарисовок в преподавании химии. Герман (Die Zeichnung im Chemieunterricht. Hermann Fritz), Chem. Schule, 1956, **3**, № 3, 122—131 (нем.)
Рассмотрено дидактич. значение, даны методич. ука-

зания по выполнению схем простейших приборов, хим. процессов и структур молекул. М. С.

64098. **Учебный практикум в школьном преподавании химии. Реннеберг** (Schülerübungen im Chemieunterricht. Renneberg Werner), Chem. Schule, 1955, 2, № 2, 49—56 (нем.)
Обзорная общеметодическая статья. М. С.

64099. **Указания к экзаменам по химии. Бойе** (Hinweise zu den diesjährigen Prüfungen im Fach Chemie. Boje Lisa), Chem. Schule, 1955, 2, № 2, 57—62 (нем.)
Разбор требований на выпускных экзаменах в неполной и полной средней школе. М. С.

64100. **Методические замечания по теме «Периодический закон Д. И. Менделеева» в средней школе.**— (關於分析"門捷列夫週期律教"學中的體會)， 化學通報， Хуасюэ тунбао, 1955, № 7, 419—421 (кит.)

64101. **О новом варианте периодической таблицы. Кирмзе, Шильбах** (Eine neue Darstellung des Periodensystems. Kirmse H., Schilbach V.), Chem. Schule, 1955, 2, № 2, 93—95 (нем.)
Возражение против предложения Штойе (РЖХим, 1956, 60638). М. С.

64102. **О месте водорода в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Мевес** (Über die Stellung des Wasserstoffs im Periodensystem der Elemente von D. I. Mendelejew. Mewes Renate), Chem. Schule, 1956, 3, № 2, 66—71 (нем.)
Автор присоединяется к мнению Б. В. Некрасова о принадлежности водорода к VII группе и излагает его доказательства для использования при преподавании в X и XII классах. М. С.

64103. **Осаждение поваренной соли концентрированной соляной кислотой. Биндзейль** (Kochsalzfällung durch konzentrierte Salzsäure. Bindseil Werner), Chem. Schule, 1955, 2, № 2, 87—89 (нем.)
Автор показывает, что явление выпадения NaCl из конц. р-ра при добавлении конц. HCl-к-ты не может быть объяснено на основе закона действия масс и поэтому считает неправильным включение соответствующего пункта в экзаменационные вопросы по теме «Закон действия масс». М. С.

64104. **Непрерывные, периодические и круговые процессы. Остервальд** (Kontinuierliche und diskontinuierliche Arbeitsweise, Kreisprozeß. Osterwald Rolf), Chem. Schule, 1956, 3, № 2, 60—66 (нем.)
Приведены примеры промышленных процессов применительно к курсу химии средней школы. М. С.

64105. **Противоток в химической технике. Остервальд** (Das Gegenstromverfahren in der chemischen Technik. Osterwald Rolf), Chem. Schule, 1956, 3, № 1, 2—11 (нем.)
Описаны производственные процессы с применением противотока и имитирующие их опыты. М. С.

64106. **Ознакомление со стекольным производством на уроках химии. Хаукке** (Zur Behandlung des Werkstoffes Glas im Chemieunterricht. Haucke Alois), Chem. Schule, 1956, 3, № 3, 105—111 (нем.)
Материал для преподавателей. Основы технологии и оборудование для изготовления посуды, листового стекла и трубок (с иллюстр.); народно-хозяйственное значение стекольного произ-ва. М. С.

64107. **Техника безопасности при обучении химии. Циман** (Unfallverhütung im Chemieunterricht. Ziemann Joachim), Chem. Schule, 1956, 3, № 2, 49—60 (нем.)
Общие указания по выполнению опасных хим. работ; рассмотрены возможные несчастные случаи, меры их предупреждения и первая помощь. Упомянуты соответствующие законы ГДР. М. С.

64108. **Новый предмет оборудования для учебного практикума в школе. Мёйзель** (Ein neues Gerät zur Durchfuhrung von Schülerübungen. Meusel Heinz), Chem. Schule, 1955, 2, № 2, 91—93 (нем.)
Переносный ящик - штатив для использования в необорудованных классах; описание и чертежи. М. С.

64109. **Простой аппарат для непрерывной перегонки воды. Юст** (Ein einfacher Apparat zur kontinuierlichen Wasserdestillation. Just Manfred), Chem. Schule, 1955, 2, № 4, 188—190 (нем.)
Подробное описание прибора, рекомендуемого для школьных условий; нагрев электрический (переменный ток) посредством электродов, опущенных в воду. М. С.

64110. **Об атомарном или молекулярном написании формул газов в VII классе. Фрис** (Atomare oder molekulare Schreibweise der Gase im 7. Schuljahr. Fries Eberhard), Chem. Schule, 1955, 2, № 2, 89—91 (нем.)
Возражения к статье Фишера (РЖХим, 1956, 60642). М. С.

64111. **О методике проведения практических занятий по химии в неполной средней школе. Ли Мин** (對初中化學實驗教學的一些體會． 黎一明) ，化學通報， Хуасюэ тунбао, 1955, № 10, 621—622 (кит.)

64112. **Опыт ведения лабораторного практикума по химии в неполной средней школе. Отто** (Erfahrungen mit Schülerübungen im Chemieunterricht der Grundschule. Otto H.), Chem. Schule, 1955, 2, № 3, 134—137 (нем.)
Отмечены практические возможности ведения занятий в необорудованных помещениях. Приведены правила работ, требования к записям учащихся и к подготовительной работе преподавателя. М. С.

64113. **Демонстрационные опыты и практикум по первой теме химии в средней школе и указания по проведению опытов. Си Лу-хэ** (初中化學第一章的演示實驗和建議．郄祿和)，化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 8, 496—497 (кит.)

64114. **Определение содержания кислорода в воздухе сжиганием железа или фосфора. Краузе, Людвиг** (Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft durch Verbrennen von Eisen und Phosphor. Krause Konrad, Ludwig Gerhard), Chem. Schule, 1955, 2, № 2, 85—87 (нем.)
Уточнение условий опыта, описанного Гёттелем (РЖХим, 1956, 60647). Лучший результат получается при сжигании белого фосфора. М. С.

64115. **К изучению темы «Перегонка» в VII классе. Фрис** (Zur Behandlung der «Destillation» im Chemieunterricht der 7. Klasse. Fries Eberhard), Chem. Schule, 1955, 2, № 4, 186—187 (нем.)
Для показа способа разделения р-рителя и растворенного в-ва предлагается применять р-р $CuSO_4$. Указаны методич. приемы для пояснения стадий перегонки (испарение, конденсация) и действия частей прибора. М. С.

64116. **О методике преподавания второй темы «Химические реакции. Атом» в средней школе. Тянь Гуань-шэн, Ли Чжэнь-цзе, Вань Мин-шао, Хуан Чунь-яо** (初中化學第二章"化學反應，原子"的教學研究．田冠生，李眞傑，宛鳴韶，黃純堯)，化學通報， Хуасюэ тунбао, 1955, № 8, 489—491 (кит.)

64117. **План проведения урока по теме «Атом» в средней школе. Чэнь Гуан-цзюнь** (初中化學"原子"一節的課時計劃．陳廣濬)，化學通報， Хуасюэ тунбао, 1955, № 9, 560 (кит.)

64118. **О методике преподавания темы «Строение атома» в средней школе. Лю Жо-чжуан** (關於高中化學"原子結構"的教學．刘若莊)， 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 11, 674—676 (кит.)

64119. **О демонстрационных опытах и практикуме по второй теме химии в средней школе. Си Лу-хэ** (初中化學第二章演示實驗的討論．郄祿和)，化學通報，Хуасюэ тунбао, 1955, № 9, 565 (кит.)

64120. **О теме «Водород» в VII классе. Фрис** (Einführung und Darstellung des Wasserstoffs im 7. Schuljahr. Fries Eberhard), Chem. Schule, 1955, 2, № 3, 137—138 (нем.)

Критические замечания к учебному плану по химии (1953 г.) М. С.

64121. **О методике преподавания темы «Валентность» в неполной средней школе. Сай Цинь-вань** (我對初中化學"化合價"的教法．賽勤萬)，化學通報，Хуасюэ тунбао, 1955, № 10, 619—621 (кит.)

64122. **Изложение понятия валентности в VII классе. Нёйман** (Zur Behandlung der Wertigkeit in der 7. Klasse. Neumann Gerhard), Chem. Schule, 1955, 2, № 4, 182—183 (нем.)

Описано изготовление из картонных дисков упрощенных моделей молекул. М. С.

64123. **Преподавание темы «Концентрация растворов и ее расчет» в средней школе. Цэнь Сяо-фэн** (高中化學"溶液的濃度及其計算"的教學研究．岑曉峯)，化學通報，Хуасюэ тунбао, 1955, № 11, 676—677 (кит.)

Методическая статья. Д. Т.

64124. **Подготовка уроков по химии. Мейендорф** (Die Vorbereitung des Unterrichts im Fach Chemie. Meyendor Gerhard), Chem. Schule, 1955, 2, № 2, 62—72 (нем.)

Подробное изложение плана уроков по теме «Поваренная соль — соляная кислота — хлор». М. С.

64125. **Реакция соединения водорода с хлором. Демонстрационный опыт получения соляной кислоты. Шэнь Пань-вэнь** (氫和氯的化合反應．製取鹽酸的演示．申洋文)，化學通報，Хуасюэ тунбао, 1955, № 9, 566—567 (кит.)

На основе опыта хим. факультета Нанькайского унт-та рекомендуется установка для получения HCl по промышленному способу. Приведена схема и описание. Д. Т.

64126. **Учебный опыт получения соляной кислоты по непрерывному способу. Фирих** (Unterrichtsversuch zur Herstellung von Salzsäure im kontinuierlichen Verfahren. Vierich Horst), Chem. Schule, 1955, 2, № 5, 236—239 (нем.)

Схема установки и описание опыта. М. С.

64127. **Учебный опыт получения соляной кислоты по непрерывному способу. Кейне** (Unterrichtsversuch zur Herstellung von Salzsäure im kontinuierlichen Verfahren. Keune Hans), Chem. Schule, 1956, 3, № 2, 90—92 (нем.)

Замечания к статье Фириха (см. предыд. реф.).

64128. **О развитии химического мышления у учащихся при прохождении темы «Щелочи» в неполной средней школе. Ли Мин** (通過初中化學"鹼類"的教學來談如何培養學生的智力．黎明)，化學通報，Хуасюэ тунбао, 1955, № 7, 427—429 (кит.)

Методическая статья. Д. Т.

64129. **Изучение закономерностей образования химических соединений в VIII классе. Бракман** (Die Behandlung der chemischen Verbindungsgesetze im 8. Schuljahr. Brackmann Ernst), Chem. Schule, 1955, 2, № 3, 123—134 (нем.)

Темы и методич. пояснения к 10 урокам и заключительной письменной работе. М. С.

64130. **Понятие о химическом равновесии в курсе средней школы. Шустер** (Zur Einführung des chemischen Gleichgewichts im Unterricht der Oberstufe. Schuster Werner), Chem. Schule, 1954, 1, № 1, 23—26 (нем.)

Рекомендовано использовать систему $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 9{,}8$ *ккал*, константа равновесия которой при 830° равна 1. Приведен цифровой и графический материал для 686° и 1205°. М. С.

64131. **Планомерное сообщение политехнических знаний при преподавании химии в VIII классе. Родевальд, Ланге** (Planmäßige Vermittlung polytechnischer Kenntnisse im Chemieunterricht der 8. Klasse. Rodewald G., Lange H.-J.), Chem. Schule, 1956, 3, № 1, 25—28 (нем.)

Перечислены процессы хим. технологии и металлургии, которые рекомендуется рассматривать при изучении отдельных тем из плана VIII класса. М. С.

64132. **Рассмотрение основных принципов химического производства в теме «Железо — сталь» (VIII класс). Вольфграмм** (Die Berücksichtigung der Grundprinzipien der chemischen Produktion im Stoffgebiet «Eisen — Stahl» des 8. Schuljahres. Wolffgramm Horst), Chem. Schule, 1956, 3, № 1, 11—22 (нем.)

Подробно изложены основные сведения о технологии, технике, организации и энергетике доменного процесса и произ-ва стали; приведен план 11 уроков по теме. М. С.

64133. **Изучение темы «Азот» в VIII классе. Герман** (Die Behandlung der Stoffeinheit «Stickstoff» im 8 Schuljahr. Herrmann Fritz), Chem. Schule, 1955, 2, № 6, 263—270 (нем.)

Методическая статья. М. С.

64134. **Некоторые замечания по методике преподавания химии в средней школе. Чжоу Цун-би** (對高中化學教學法的一點意見．周從弼)，化學通報，Хуасюэ тунбао, 1955 № 10, 616 (кит.)

Рассматривается тема «Углеводороды и другие органич. соединения». Д. Т.

64135. **Учебные опыты с самодельной электрической трубчатой печью. Кюнель** (Unterrichtsversuche mit einem selbstgebauten elektrischen «Röhrenofen». Kühnel Roland), Chem. Schule, 1955, 2, № 4, 187—188 (нем.)

Краткое описание устройства печи и указания к проведению 6 опытов (генераторный газ, водяной газ, окислительно-восстановительные р-ции доменного процесса, обжиг известняка, SO_3 из гипса, SO_2 из кизерита). М. С.

64136. **Замечания к новому учебному плану по химии для IX класса средней школы. Мейендорф** (Bemerkungen zum neuen Chemielehrplan für die 9. Klasse der Mittelschule. Meyendorf Gerhard), Chem. Schule, 1955, 2, № 5, 205—211 (нем.)

Об особенностях работы в связи с переходом на десятилетнее обучение. Общие методич. указания и примерные методики по темам «Серная к-та» и «Сода». Список литературы для преподавателей, 25 назв. М. С.

64137. **О преподавании химии в средней школе. Виртген** (Zum Chemieunterricht in der Mittelschule. Wirthgen Walter), Chem. Schule, 1955, 2, № 6, 276—280 (нем.)

Критические замечания и предложения по учебному плану для IX класса. М. С.

64138. **О реакции между четыреххлористым углеродом и щелочным металлом. Янтур** (Über eine Reaktion zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Alkalimetall. Janthur Hans-Joachim), Chem. Schule, 1955, 2, № 3, 141—142 (нем.)

Описаны условия выполнения этой реакции как учебного опыта, сопровождающегося взрывом. М. С.

64139. **Хроматография на бумаге. Лангхаммер** (Papierchromatographie. Langhammer Günter), Chem. Schule, 1955, 2, № 3, 109—123 (нем.)

Основные сведения по технике и теории хроматографии на бумаге и описание 5 опытов для средней школы. М. С.

64140. Демонстрационные опыты по хемолюминесценции. Лангхаммер (Demonstrationsversuche zur Chemolumineszens. Langhammer G.), Chem. Schule, 1956, 3, № 3, 112—122 (нем.)
Общие сведения о хемолюминесценции с примерами; данные о биолюминесценции. Описаны 5 опытов разной сложности. М. С.

64141. Опыты по коррозии и защите металлов. Реннеберг (Versuche zur Korrosion und zum Schutze der Metalle. Renneberg Werner), Chem. Schule, 1956, 3, № 3, 97—104 (нем.)
Изложение статьи Балезина и Ратинова (см. РЖХим, 1955, 36565). М. С.

64142. Водородный показатель в курсе химии XI класса. Гётце (Der pH-Wert im Unterricht der Klasse 11. Götze Otto), Chem. Schule, 1956, 3, № 1, 32—35 (нем.)
Теоретические основы, состав набора индикаторов, примеры опытов. М. С.

64143. Экскурсия на Лейпцигскую ярмарку. Мёле (Wir besuchten die Leipziger Messe. Möhle Horst), Chem. Schule, 1955, 2, № 3, 97—108 (нем.)
На опыте экскурсий студентов ун-та — будущих преподавателей химии — подробно рассматривается роль экскурсий в педагогич. процессе средней школы, подготовительная работа преподавателей и учащихся, организация экскурсии, обработка материалов. М. С.

64144. Помощь преподавателей химии работе пионерских и юношеских организаций. Мёле (Wie wir Chemielehrer die Pionier und FDJ-Arbeit unterstützen können. Möhle Horst), Chem. Schule, 1955, 2, № 5, 198—205 (нем.)
Обзор германских и советских сообщений о докладах и других видах работ по химии в пионерских отрядах и группах юношеской организации. М. С.

64145. Внешкольная работа по химии. Вай Юй-нун (我門是如何開展化學課外活動的. 王雨濃), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 11, 689—692 (кит.)
Из опыта организации и работы хим. кружков в средней школе. Д. Т.

64146. Документация по прикладной химии.— (Dokumentation der angewandten Chemie.—), Angew. Chem., 1956, 68, № 12, Nachr. Chem. und Technik, 173 (нем.)
Сообщение о 1-м Международном конгрессе по документации по прикладной химии (22—25 ноября 1955 г., Лондон). Д. Т.

64147. Реферативный журнал «Химия — Биологическая химия». Пронин С. И. Биохимия, 1956, 21, № 2, 309—311
Рецензия.

64148 К. Энциклопедия технической химии Ульмана. Т.6. Изд. 3-е, перераб. и доп. Ред. **Фёрст** (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Bd. 6. Dimethyläther bis Extraktion. 3. völlig neu gest. Aufl. Hrsg. Foerst Wilhelm. München — Berlin, Urban and Schwarzenberg, 1955, XI, 827 S., ill., 108 DM) (нем.)

64149 К. Химические расчеты. Изд. 6-е. Лонг, Андерсон (Chemical calculations. 6th ed. Long James Scott, Anderson H. V., McGraw-Hill, 1955, 305 pp., ill. 4.75 doll.) (англ.)

64150 К. Вопросы политехнического обучения в школе. Раздел химия. Сборник. Ред. **Колашников.** Перев. с русс. (Zagadnienia kształcenia politechnicznego w szkole. Rozdz. Chemia. Praca zbior. Red. Kołasznikow. Tłum. z ros. Warszawa, Panstw. Zakł. Wydawn. Szkolnych, 1954, 100 s., 2.15 zł.) (польск.)

64151 К. Уроки химии в VII классе. Пособие для учителей. Изд. 3-е. Егоркин В. Ф. М., Учпедгиз, 1956, 144 стр., илл., 1 р. 85 к.

64152 К. Химия. Учебник для промышленных школ. Изд. 2-е. Червин, Ласка. Перев. с чеш. (Chémia. Učeb. texty pre priem. školy. 2 vyd. Červín Alois, Láska Stanislav. Z. čes. Bratislava, SPN, 1955, 343, (2) s., il., 12, 70 Kčs.) (словац.)

64153 К. Неорганическая химия. Учебник для профессиональных школ. Запан, Берал (Chimie anorganică. Manual pentru şcoli profesionale. Zapan M., Beral E. 324 p., ill., Bucureşti, Editura tehnică, 1954, 17, 50 lei.) (рум.)

64154 К. Общая химия. Для I класса нехимических техникумов. Изд. 3-е. Ротницкий (Chemia ogólna. Dla kl. 1 techników niechemicznych. Wyd. 3. Rotnicki Julian. Warszawa, Państw. Wydawn. Szkol. Zawod., 1956, 303, 4 nlb. s., il., 11. 60 zł.), (польск.)

64155 К. Задачи и упражнения по химии. Для средней школы. Гольдфарб Я. Л., Сморгонский Л. М. (Химиядан меселелер ве гөнүкмелер. Орта мекдеп учин алтынжы нешири. Гольдфарб Я. Л., Сморгонский Л. М., Ашгабат, Туркмендөвлетокувпеднешир, 1956, 190 сах., 1 м. 85 к.) (туркм.)

64156 К. Физические приборы в химической лаборатории. Пособие для промышленных школ. Звоничек (Fysikální přístroje v chemické laboratoři. Pomocna kniha pro prům. školy. Zvoníček Jaroslav. Praha, SPN, 1955, 458, (2) s., il., 23 Kčs) (чеш.)

См. также: Классиф. и номенкл.: синтетич. красители 62229; лаки и краски 66682. История: химия металлоорг. соед. 65015; синтетич. красители 62228; стеклоделие 65704; каучук и резина 66475; полиорганосилоксаны 66562; мыловарение 66860; пищевая химия 6701. Персоналии: Менделеев 64567; Ридберг 64181. Институты: натуральный каучук 66476; пивоварение 66933. Конференции: спектроскопия 64252; фотоэмульсии 64554; комплексные соед. 64683; геология 64762; макромолек. химия 65129; серная к-та и удобрения 65578; газификация угля 65986; маслоб. пром-сть 66846; сахарная пром-сть 66890; целлюлоза 66782; биохимия 18719—18721Бх; фармакология 18719Бх, 181720Бх. Уч. лит-ра: физ. химия 64161, 64664; коллоидная химия 64664; органич. химия 65008, 65009; аналитич. химия 63238—63247, 65397; биохимия 18812Бх, 18813Бх, 19561Бх; мед. химия 19560Бх, 19561Бх; общ. хим. технология 65534; произ-во серной к-ты 65537

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

64157. Химическая наука и промышленность. Всес. хим. о-во им. Д. И. Менделеева. М., Госхимиздат. Выходит с 1956 г., 6 номеров (15 печ. л. каждый) в год, 90 руб. в год.
В журнале намечено помещать: статьи, освещающие состояние и перспективы развития всех отраслей хим. науки и техники; обзоры различных областей органич. и неорганич. химии и технологии (красители, хим. волокна, фармацевтич. препараты, продукты основного органич. синтеза, синтетич. каучук, минеральные к-ты, соли, удобрения, редкие элементы и др.); материалы по механизации и автоматизации хим. процессов, по экономич. проблемам и вопросам переработки хим. сырья; новости науки и техники; дискуссионные статьи по актуальным вопросам химии и хим. технологии; материалы по организации н.-и. работы, по вопросам передового опыта работы в пром-сти, высшего хим. образования; информация о научных конференциях, материалы о деятельности ВХО им. Д. И. Менделеева

XUM

и результаты важнейших экспериментальных работ членов О-ва. Журнал рассчитан на работников н.-и. ин-тов, вузов, лабораторий, руководящих и инж.-технич. работников хим. и смежных отраслей пром-сти (Сокращ. название в РЖ — Хим. наука и пром-сть). Д. Т.

64158. Fruchtaft-Industrie (Промышленность фруктовых соков). Hrsg. Horn Wolf Sigurd. Frankfurt/M. (нем.)

Двухмесячный журнал по вопросам произ-ва и исследования фруктовых и овощных соков. Выходит с января 1956 г. Подписная цена на год 15 марок. Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

64159. Масса, скорость и количество движения компонентов критического кохезилия бензола. Бруни (Massa, velocita' e quantita' di moto dei costituenti il coesile critico del benzolo. Bruni Giordano), Idrocarburi, 1954, **3**, № 9, 23—28 (итал.)

Приложение введенного автором понятия «кохезилия» (см., напр., Rev. Ital. del Petrol. Roma, guigno, 1951; Dtsch. Chem. Zeitschr., Berlin, Apr. 1950) к бензолу. В. М.

64160. Свойства вещества при очень высоких температурах. Финкельнбург (Verhalten der Materie bei extrem hohen Temperaturen. Finkelnburg W.), Chem.-Ingr.-Techn., 1955, **27**, № 3, 121—123 (нем.)

Популярная статья. А. А.

64161 К. Физическая химия. Изд. 2-е. Келлё (Fyzikálna chémia. 2. vyd. Kellö Vojtech. Bratislava, SVTL, 1955, 235 (1) s., il., 11.40 Kčs.) (словац.)

АТОМНОЕ ЯДРО

64162. Вращательные возмущения в ядре — приложения к W^{183}. Керман (Rotational perturbations in nuclei — application to wolfram 183. Kerman A. K.), Kgl. danske vid. selskab. Mat.-fys. medd., 1956, **30**, № 15, 25 (англ.)

Делается попытка объяснить отклонение от простого вращательного спектра в W^{183}. Отклонение объясняется наличием взаимодействия между вращательными и другими степенями свободы. Предсказано отношение $E2/M1$-переходов в W^{183}. Г. С.

64163. Схема распада зеркального ядра P^{29}. Родерик, Лёншё, Мейерхоф (Decay scheme of the mirror nucleus P^{29} and related results. Roderick H., Lönsjö O., Meyerhof W. E.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 1, 97—101 (англ.)

Исследовалось излучение P^{29}. β^+-Спектр оказался сложным. Найдены γ-переходы с E 1,28 и 2,43 *Мэв*. Приведена схема распада. Л. Ш.

64164. *K*-захват при распаде Cl^{36}. Дривер, Молик (*K*-capture in the decay of chlorine 36. Drever R. W. P., Moljk A.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 383, 1337—1342 (англ.)

При помощи пропорционального счетчика был обнаружен *K*-захват у Cl^{36}. Отношение вероятностей K/β^- оказалось равным $1,7 \pm 0,1\%$. Л. Ш.

64165. Энергии излучений Co^{57} и Co^{58}. Корк, Брайс, Шмид (Energies of the radiations from Co^{57} and Co^{58}. Cork J. M., Brice M. K., Schmid L. C.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 3, 703—705 (англ.)

При помощи магнитного и люминесцентного спектрометров исследовалось излучение Co^{57} и Co^{58}. Установлено, что Co^{57} претерпевает, в основном, *K*-захват и в небольшой степени позитронный распад с E 300 *кэв*, которые сопровождаются высвечиванием γ-лучей с E 14,6; 29; 99,8; 122,8; 137,4 и 700 *кэв*. Co^{58} претерпевает *K*-захват и позитронный распад с E 485 ± 10 *кэв*, которые сопровождаются высвечиванием γ-лучей с E 814; 500 и возможно 1300 *кэв*. Л. Ш.

64166. Уровни ядра Lu^{175}. Майз, Банкер, Старнер (Nuclear Levels of Lu^{175}. Mize J. P., Bunker M. E., Starner J. W.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 5, 1390—1396 (англ.)

При помощи спектрометра с магнитной линзой, 180°-спектрографа, люминесцентного спектрометра, а также метода совпадений исследовался электронный распад Yb^{175} (4,2 дня) и электронный захват Hf^{175} (70 дней). В обоих случаях конечным ядром является Lu^{175}. γ-Переходы у Lu^{175} имеют E 89,3; 113,6; 137,6; 144; 229,3; 251; 282,4; 318,6; 342,9; 396,0 и 432,2 *кэв*. Приведены предполагаемые схемы распада Yb^{175} и Hf^{175}. Л. Ш.

64167. γ-Лучи с высокой энергией, сопровождающие распад Ba^{131}. Гупта, Джха (A high energy gamma ray in the decay of barium 131. Gupta R. K., Jha S.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 1, 70—71 (англ).

При помощи люминесцентного γ-спектрометра было установлено наличие малоинтенсивных γ-лучей с E 1050 ± 15 *кэв* у Ba^{131}. Показано, что $T_{1/2}$ этой γ-активности совпадает с $T_{1/2}$ другой активности Ba^{131} с E_γ 497 *кэв*. Л. Ш.

64168. γ-Лучи, сопровождающие распад Ba^{131}. Бегс, Робинсон, Финк (Gamma rays in the decay of barium-131. Beggs William C., Robinson Berol L., Fink Richard W.), Phys. Rev. 1956, **101**, № 1, 149—152 (англ.)

При помощи люминесцентного γ-спектрометра исследовались γ-лучи, сопровождающие электронный захват Ba^{131} ($T_{1/2}$ 12 дней). γ-Лучи имеют значения E в *кэв* и относительные интенсивности 122 (198), 214 (148), 372 (100), 496 (360), 620 (33), 823 ± 20 (2,0), 917 ± 15 (7,2) и 1032 ± 15 (11,0). Л. Ш.

64169. Радиоактивность Cs^{134}. Бертолини, Беттони, Ладзарини (Radioactivity of ^{134}Cs. Bertolini G., Bettoni M., Lazzarini E.), Nuovo cimento, 1955, **2**, № 2, 273—289 (англ.; рез. итал.)

При помощи магнитного β-спектрометра и люминесцентного γ-спектрометра, в сочетании с методом совпадений, исследовалось β- и γ-излучение Cs^{134}. Выделены парц. β-спектры, имеющие E 86 и 645 *кэв*. Возбужденные уровни ядра Ba^{134} имеют E 795, 1350, 1395, 1700 и 1949 *кэв*. Л. Ш.

64170. Радиоактивность Sc^{44}. Блу, Блёйлер (Radioactivity of Sc^{44}. Blue J. W., Bleuler E.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 5, 1324—1329 (англ.)

Излучение Sc^{44} исследовалось при помощи магнитного и люминесцентого спектрометров. Позитронный спектр имеет $E_{макс.}$ $1,471 \pm 0,005$ *Мэв*. Приведена схема распада Sc^{44}. Л. Ш.

64171. Новый короткоживущий изотоп Sn, найденный в продуктах распада U. Паппас, Уайлс (New short-lived isotopes of tin found in fission. Pappas

XUM

Alexis C., Wiles Donald R.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 2, 69—78 (англ.)

Радиохимическим методом выделены изотопы Sn, богатые нейтронами: Sn^{130}, Sn^{131} и Sn^{132} с $T_{1/2}$ 2,6 ± 0,3; 3,4 ± 0,5 и 2,2 ± 0,3 мин. соответственно. Найдены уточненные значения для $T_{1/2}$ изотопов Sb^{130} и Sb^{132}, равные 10,0 ± 0,5 и 2,0 ± 0,2 мин. соответственно. Предполагалось, что Sn^{132} с N, превышающим на 8 N стабильного Sn, имеет измеримый $T_{1/2}$ благодаря сильной связи нейтронов в замкнутой оболочке. Авторы считают, что полученные результаты согласуются с этим предположением. Г. С.

64172. К вопросу о распаде Tl^{204}. Юаса, Лаберриг-Фролова (Remarque sur la désintégration du ^{204}Tl. Yuasa T., m-lle, Laberrigue-Frolow J., m-me), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 2, 165—166 (франц.)

Предполагалось, что первый возбужденный уровень Tl^{204} находится на 374 *кэв* выше основного. В связи с этим обсуждается схема распада Tl^{204}. Ему приписывается полный момент, равный двум, и отрицательная четность. Для Tl^{204} наряду с β-переходом в основное состояние Pb^{204} возможен, по крайней мере с той же вероятностью, переход на упомянутый уровень. Ранее (РЖФиз, 1955, 13424) авторы показали, что интенсивность такого перехода не превышает 5%, а число γ-квантов с энергией 374 *кэв* составляет $< 10^{-4}$ на распад. Приведена сводка эксперим. данных по измерению $T_{1/2}$ Tl^{204}. В. П.

64173. Распад Ir^{192}. Баггерли, Мармье, Бём, Дю-Мон (Decay of Ir^{192}. Baggerly L. L., Marmier P., Boehm F., DuMond J. W. M.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 5, 1364—1367 (англ.)

При помощи γ-спектрометра с изогнутым кристаллом, β-спектрометра и люминесцентных счетчиков исследовалось γ-излучение, сопровождающее распад Ir^{192}. Установлено, что γ-лучи имеют E и относительные интенсивности: 136,33±0,22 (0,19); 201,31±0,04 (0,46); 205,75±0,04 (3,9); 283,35±0,20 (0,6); 295,94±0,09 (36); 308,45±0,09 (35); 316,46±0,09 (100); 374,7±0,5 (1,9); 416,6±0,7 (1,6); 467,98±0,22 (64); 484,75±0,23 (3,9); 588,4±0,6 (7,1); 604,5±0,9 (14); 612,9±0,9 (8,4); 785±20 (0,1); 885±2 (0,5) и 1060±30 *кэв* (0,05). Л. Ш.

64174. Измерение интенсивности жестких γ-лучей RaC′. Баккенштосс, Воллебен (Intensitätsmessungen der energiereichen γ-Strahlung von RaC′. Backenstoss G., Wohlleben K.), Naturforsch., 1955, **10a**, № 5, 384—386 (нем.)

С помощью сцинтилляционного γ-спектрографа исследованы γ-лучи RaC′ в области больших энергий. Найдено, что интенсивности γ-линий 1,76; 2,20 и 2,42 *Мэв* относятся, как 3,22 : 1,00 : 0,48. Обсуждается схема распада. И. В.

64175. Вероятности быстрых $E2$-переходов, вычисленные из данных по кулоновскому возбуждению. Теммер, Хейденберг (Fast $E2$ transition probabilities from coulomb excitation. Temmer G. M., Heydenburg N. P.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 5, 1609—1612 (англ.)

Сделана попытка систематизировать положения и τ различных уровней четно-четных ядер с помощью параметра деформации ядер β. Для ядер с сильной связью нуклонов с поверхностными колебаниями (редкие земли, U, Th) значения β_B^2 оказываются в среднем в 4—5 раз меньше, чем β_E^2. Общий ход зависимости β_B и β_E от N и Z в этой области весьма близки. Для Th^{232} и U^{238} $(\beta_E/\beta_B) \approx 7$—8. Отношения τ (эксп.) ($E2$) для вращательных E переходов к τ для одночастичных переходов (τ_0) равно 40—200. А. М.

См. также: Ядерная аппаратура 65402, 65427, 65455, 65475, 65486, 65519, 65521. Атом 64182.

АТОМ

64176. Решение уравнения Шредингера для приближенного атомного поля. Тиц (The solution of the Schrödinger equation for an approximate atomic field. Tietz T.), Nuovo cimento, 1956, **3**, № 2, 486—490 (англ.)

Решается ур-ние Шредингера для атома, в котором потенциал определен по модели Томаса — Ферми. Чтобы получить аналитич. решение достаточной точности, автор использует замечание Бринкмана, что функция $\sqrt{x\varphi(x)}$ слабо изменяется в широком интервале. Решение уравнения получается в предложенном ранее виде (Case K. M., Phys. Rev., 1950, **80**, 797). Собственные значения $\eta_n = (Z/a) \exp \{(n-1)\pi[Z^{2/3} - 1/4 - cl(l+1)]^{-1/2}\}$ зависят от параметров a и c, которые подбираются таким образом, чтобы при данном Z и l η_n лежали на прямой линии. Это дает $a = 1{,}26263$, $c = 0{,}45$. Результаты сравниваются с расчетами Хартри по методу самосогласованного поля. Для S-состояний необходимо задавать поведение решения вблизи $x = 0$. Автор выбирает его в виде $\varphi(x) = ax/[\exp(ax) - 1]$ и получает $\eta_1 = Z - 1{,}04561 \cdot Z^{2/3}$ (для $l = 0$). На основании рассмотренного решения автор вычисляет константы α и b в своем приближенном решении: $\varphi(x) = 1/(1 + bx)^{\alpha}$. Наилучшие результаты получаются при $\alpha = 2$, $b = 0{,}569272$. А. З.

64177. Релятивистские и магнитные спиновые взаимодействия в гелиеподобных атомах. Сучер, Фоли (Relativistic and magnetic spin interaction in helium-like atoms. Sucher J., Foley H. M.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 4, 966—969 (англ.)

Дается квантовомеханич. вывод магнитных спиновых взаимодействий в He и изоэлектронных сериях He и находятся магнитные и релятивистские поправки к энергии ионизации He и O^{6+}. Использовано ур-ние Дирака для двух электронов $H_D\Psi = E\Psi$; $H_D = -c(\alpha_I p_I + \alpha_{II} p_{II}) - mc^2(\beta_I + \beta_{II}) + U$. Спин-орбитальная энергия обращается в нуль в основном состоянии гелиеподобных атомов. Отсюда можно получить релятивистскую поправку к собственному значению нерелятивистского ур-ния Шредингера $H_0\psi = E_0\psi$: $E_1 = E_1' + \varepsilon$; $E_1' = -(1/8\, m^3c^2)[(p_I^2\psi, p_I^2\psi) + (p_{II}^2\psi, p_{II}^2\psi)]$; $\varepsilon = (\psi, H_1''\psi) + (\psi, H_1'''\psi) = E_1'' + E_1'''$; $H_1'' = 2\pi\mu_0^2 Z[\delta(r_1) + \delta(r_2)]$; $H_1''' = -4\pi\mu_0^2\delta(r_{12})$. Проводится уточненное вычисление математич. ожидания оператора магнитного и запаздывающего электростатич. взаимодействий между электронами Брейта. Найденное выражение отличается от результата Брейта (Breit G., Phys. Rev., 1929, **34**, 533) членом, совпадающим со спин-спин взаимодействием. Релятивистская поправка к энергии ионизации O^{6+} хорошо согласуется с экспериментом. Расходимость между эксперим. и теоретич. результатами в случае He порядка 30 $см^{-1}$ объясняется, повидимому, неточностью в вычислении нерелятивистской энергии. Г. С.

64178. Волновые функции и вероятности переходов для легких атомов. Ильмаз (Wave functions and transition probabilities for light atoms. Yilmaz Huseyin), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 1148—1153 (англ.)

Предлагается новый метод учета взаимодействия

электронов атома. Он состоит в применении теории возмущения к волновой функции Морза, Хуана, Гурвица (Morse, Young, Haurwitz, Phys. Rev., 1935, **48**, 948). Возмущенные волновые функции находятся по вариационной функции нулевого порядка, являющейся комбинацией водородоподобных функций электронов. Возмущенные волновые функции являются комбинациями нулевой функции и водородоподобных с некоторыми эффективным зарядом, зависящем от вариационных парметров нулевой функции. Вычисления в значительной степени упрощаются предварительным расчетом некоторой S-функции, являющейся преобразованием Лапласа функции Грина (в данном случае $1/r_{ik}$). Метод применен для расчета волновых функций состояний $'S_1^3, {}^3P_1, 'D$ конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$ CI, NII, 0 III, F IV. При этом учтены волновые функции с квантовыми числами вплоть до $n = 5$, $l = 4$, хотя некоторые из них дают незначительный вклад. Результаты согласуются с эксперим. данными. Метод позволяет сравнительно просто рассчитать спин-спиновое и спин-орбитальное взаимодействие (даже с другой орбитой). При расчете спин-орбитальных членов необходимо знание функции вначале, что требует введения в волновые функции P-состояний некоторого эффективного заряда (экспоненциальный член). Расчет диффузных линий таким методом хорошо согласуется с эксперим. данными. В заключение автор отмечает, что некоторое расхождение с эксперим. данными в значительной степени обусловлено неучтенными непрерывными состояниями, отчасти оно обусловлено ограничением по квантовым числам, а также самой природой приближенных расчетов. А. З.

64179. Влияние отклонения от кулоновского поля вблизи ядра на тонкую структуру рентгеновских лучей. Шавлов, Таунс (Effect on X-ray fine structure of deviations from a Coulomb field near the nucleus. Schawlow A. L., Townes C. H.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 5, 1273—1280 (англ.)

Рассмотрено изменение энергии p-электронов тяжелых атомов, обусловленное отклонением поля ядра от кулоновского. При расчетах полагалось, что состояние $2P_{3/2}$ дает пренебрежимо малый вклад в рассматриваемое смещение термов, поскольку $|\psi_{3/2}|^2$ вблизи ядра мала. Состояние $2P_{1/2}$, благодаря взаимодействию с состоянием $2S_{1/2}$, дает основной вклад. Расчеты проведены по двухкомпонентному релятивистскому ур-нию по методу Броха (Broch E. K., Arch. Math. Naturvidenskab, 1945, 48, 25). Решение с учетом конечных размеров ядра найдено путем сшивания на границе ядра решения внутри ядра, найденного в виде разложения по степеням $y = 2Zr/a$, и решения вне ядра. Нормировочная константа, входящая в величину расщепления, найдена по предельному значению (при $n \to \infty$) величины тонкой структуры. Последняя заимствована из работы (Christy R. F., Keller J. M., Phys. Rev., 1942, **61**, 147). Большое расхождение с эксперим. данными при больших Z, как оказалось, обусловлено неучтенной в ф-ле Кристи—Келлера конечностью ядра. Авторы внесли поправку в виде множителя $1 + D \exp[0{,}0837\,(Z - 60)]$, найденного по теории возмущений. Наилучшее согласие с экспериментом получается при $D = -1{,}42 \cdot 10^{-4}$. Величина D сильно зависит от радиуса ядра; указанная цифра дает сильно завышенный радиус ($r_0 = 2{,}1 \cdot 10^{-13}$ *см*); правильный радиус ($r_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ *см*) соответствует величине D, примерно в 2 раза меньшей. Такое расхождение, по мнению автора, указывает на наличие некулоновских сил, влияющих на движение электронов причем радиус этих сил значительно больше обычного радиуса ядра. Существенную роль играют квантово-электродинамич. эффекты, особенно при больших Z. Оценка показывает, что эти эффекты составляют $\sim 40\%$ эффекта конечного ядра. Это обстоятельство дает возможность изучать некулоновские силы по данным тонкой структуры рентгеновских лучей. В настоящее время измерения не дают возможности точного вычисления D. А. З.

64180. К теории электронного сродства атомов Na и K. Гашпар, Молнар (Zur Theorie der Elektronenaffinität der Na- und K-atome. Gáspár R., Molnár B.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1955, **5**, № 1, 75—81) (нем.; рез. русс.)

Вариационным путем рассчитывается энергия связи ионов Na^- и K^-. Функционал энергии $E = -(1/2)\, e^2 a_0 \times \int \Phi^* (\Delta_1 + \Delta_2)\, \Phi d\tau - e \int \Phi^* [V(r_1) + V(r_2)]\, \Phi d\tau + e^2 \times \int \Phi^* (1/r_{12})\, \Phi d\tau$ минимизируется с пробными функциями типа: $h(r_i) = a r_i^n e^{-\gamma r_i}$. Здесь $V(r_i) = \chi(r_i) + \varphi(r_i)$, где $\chi(r_i)$ — электростатич. потенциал ионов Na^+ и K^+, а $\varphi(r_i)$ — эффективный потенциал, вводимый для учета принципа Паули; для s-электронов $\varphi(r_i) = -\varkappa\, [\Delta\chi\,(r_i)]^{2/3}$, $\varkappa = (1/2)\,(3\pi/4)^{2/3} e^{1/3} a_0$; a_0 — радиус Бора. В качестве первого приближения выбраны функции $\psi = \psi_1 \psi_2$, где $\psi_i = A r_i^n e^{-\lambda r_i}$, n и λ — вариационные параметры (одинаковы для обоих электронов). В этом приближении энергия связи ионов Na^- и K^- оказалась меньше энергии связи атомов. Корреляция движения электронов учитывается во втором приближении путем введения дополнительного вариационного параметра c: $\psi = \psi_1 \psi_2 (1 + c r_{12})$. Расчет величины электронного сродства во втором приближении привел к значениям: $+0{,}82$ *эв* для Na и $+0{,}72$ *эв* для K. Для уточнения вводится поправка на изменение ферми-энергии электронов остова, связанного с перекрытием функций внешних и внутренних электронов. После введения этой поправки для величины электронного сродства атомов Na и K найдены значения $+0{,}84$ и $+0{,}82$ *эв* соответственно. Д. Г.

64181. Доклады, сделанные на конференции по атомной спектроскопии, посвященной столетию со дня рождения Ридберга. Части I, II (Proceedings of the Rydberg centennial conference on atomic spectroscopy. Parts I, II.), Lunds univ. årsskr., 1954, **Avd. 2**, № 21, 15—76; 77—108 (англ.)

I. Доклады. Бор (Bohr Niels), Открытие Ридбергом спектральных законов; Паули (Pauli W.), Ридберг и периодическая система элементов; Шенстон (Shenstone A. G.), Спектральные серии; Рака (Racah Giulio), Современное состояние и проблемы теории атомных спектров; Копферман (Kopfermann H.), Свойства ядер, исследуемые при помощи высокоразрешающей атомной спектроскопии; Хамфрис (Humphreys C. J.), Инфракрасная атомная спектроскопия, основанная на использовании фотопроводящих детекторов.

II. Краткие сообщения об оригинальных работах по темам: 1. Серии и мультиплеты в атомных спектрах. 2. Теория атомных спектров. 3. Смещение Лемба в одно- и двухэлектронных спектрах. 4. Ядерные эффекты: сверхтонкая структура и изотопич. смещения. 5. Техника наблюдения и получения спектров. 6. Стандарты длин волн. 7. Интенсивности и вероятности переходов. 8. Особые эффекты: автоионизация, оптич. ориентация, эффекты Штарка и давления. 9. Астрономич. спектры. Н. Я.

64182. Об атомном весе. Фиш (Bemerkungen zum Atomgewicht. Fisch A.), Helv. phys. acta, 1954, **27**, № 6, 495—497 (нем.)

Приводится таблица значений дефекта массы на один нуклон ядра D/P для ядер с массовыми числами P в интервале от 12 до 58. Отмечается, что максим. вели-

чина D/P достигается для Ni^{62}_{28}. Используя значение массы одного нуклона в ядре Ni^{62}_{28}, равной 61,94681/62= =0,99914 массовых ед., автор вводит величину A_2, определяемую для любого ядра как разность $A_2 = A - 0{,}99914\,P$, где A — масса ядра. Указывается, что сумма $(D + A_2)/P$ по всей периодической системе элементов почти постоянная величина (изменяется в пределах 0,00942—0,00946 массовых ед. при изменении от 12 до 238). Д. Г.

64183. **Получение атомного пучка водорода с одинаковым направлением ядерных спинов. Клауснитцер, Флейшман, Шоппер** (Erzeugung eines Wasserstoffatomstrahles mit gleichgerichteten Kernspins. Clausnitzer G., Fleischmann R., Schopper H.), Z. Phys., 1956, **144**, № 4, 336—342 (нем.)

Пучок атомарного водорода расщепляется в очень слабом магнитном поле на четыре компоненты соответственно четырем возможным ориентациям результирующего момента. Пространственное разделение всех компонент будет иметь место в этом случае, если пучок пропустить в магнитном поле, почти равном нулю, но обладающем значительным градиентом. Поле такой формы авторы получили с помощью четырех электромагнитов, расположенных под углом в 90° друг к другу и с полюсами вблизи оси, по которой пропускается атомный пучок. Предполагая, что первоначальный пучок параллелен, и используя максвелловское распределение по скоростям, находят распределение числа частиц с одинаковым направлением ядерных спинов в зависимости от расстояния до центра пучка. Расчеты показывают, что при градиенте ~4000 *э/см* и толщине пучка в 0,2 *мм* имеет место вполне удовлетворительное разделение компонент. Для их выделения можно использовать диафрагму. Результаты опыта подтверждают справедливость расчетов. Таким образом можно получить пучок атомов с одинаковой ориентацией спинов интенсивностью до 10^{11} частиц в 1 сек. и незначительной примесью других ориентаций (порядка 3%). Путем последующей ионизации можно получить пучок протонов 10^8 протонов / сек. с одинаковым направлением ядерных спинов. М. Б.

64184. **Выстраивание молекул, атомов и ядер при столкновениях. Рамзи** (Collision alignment of molecules atoms, and nuclei. Ramsey Norman F.), Phys. Rev., 1955, 98, № 6, 1853—1854 (англ.)

Наряду с обычно исследуемой поляризацией рассеянного пучка частиц, в проходящем пучке частиц со спином больше $1/2$ должна иметь место различная вероятность заполнения состояний с различными M_I относительно направления движения. Для пучка молекул, рассеивающих атомы газа, эффективное поперечное сечение зависит от M_J, причем вид этой зависимости, а следовательно, и группировка молекул по состояниям в проходящем пучке обусловлены формой молекул, их скоростью и скоростью рассеиваемых атомов. Аналогично происходит распределение в пучке атомов в электронном состоянии P и выше, а также в случае ядерных частиц со спином больше $1/2$. В последнем случае постановка эксперимента сложна из-за электрич. заряда. Группировка по состояниям влияет на ядерные р-ции. Т. Б.

64185. **Измерение f-величины резонансной линии PbI $\lambda = 2833$A. Энглер** (Messung des f-Wertes der PbI-Resonanzlinie $\lambda = 2833$A. Engler Hans Dietrich), Z. Phys., 1956, **144**, № 4, 343—353 (нем.)

Методика измерения силы осциллятора (f-величина) описана ранее (Kopfermann H., Wessel G., Z. Phys., **1951**, **130**, 100; Wessel G., Z. Phys., **1949**, **126**, 440). В работе использовался двухпризменный кварцевый спектрограф с дисперсией в рабочей области 10А/*мм*. В качестве газа-носителя применялся аргон под давл. 1 *мм* рт. ст. Интенсивность линии измерялась с помощью фотоумножителя, сопряженного с усилителем постоянного тока. В ф-лу для расчета относительного поглощения внесена поправка, учитывающая сверхтонкую структуру измеряемой линии. Коэфф. поглощения компонент линии представляется в виде дроби от коэфф. поглощения всей линии. Предложена новая методика определения формы первичной линии, учитывающая влияние самопоглощения. Для этой цели исследовалась зависимость относительного поглощения от силы тока катода при постоянной т-ре печи, создающей атомный луч-абсорбер. Обнаружено, что при токах менее 10 *мА* относительное поглощение не зависит от изменения условий возбуждения резонансной линии и весьма слабо зависит от изменения тока катода. Последнее позволяет экстраполировать относительное поглощение на значение нулевой силы тока катода. Найденное таким образом относительное поглощение сопоставляется с соответствующей допплеровской полушириной первичной линии при комнатной т-ре. Из данных 12 измерений и статистич. усреднения ошибок найдено, что $f = 0{,}60 \pm 0{,}10$. М. Б.

64186. **Гиромагнитное отношение в сверхтонкой структуре дублетных состояний. Кленденин** (Gyromagnetic ratio in the hyperfine structure of doublet states. Clendenin W. W.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 6, 1590—1592 (англ.)

Возмущение сверхтонкой структуры электронного состояния $P_{1/2}$ состоянием $P_{3/2}$ исследуется при помощи релятивистских электронных функций. Гамильтониан электрона в электромагнитном поле A берется в форме Дирака. Возмущение имеет вид $-e\alpha\mathbf{A}$. Для случая одного электрона вне замкнутых оболочек скалярный потенциал A_0 считается зависящим только от расстояния электрона от ядра r_e. Показано, что гамильтониан возмущения состоит из следующих членов: $X \equiv (e/2) \times H_z B_z$; $Y \equiv e g_i \mu_0 (\mathbf{I} \cdot \mathbf{B})/\hbar r_e^3$; $Z \equiv -g_i \mu_0 H_z I_z/\hbar$, причем первые два определяются соответственно внешним полем и ядерным моментом, а третий член равен энергии ядерного момента во внешнем поле ($\mathbf{B}$ — матричный вектор $\alpha \times \mathbf{r}_e$, μ_0 — магнетон Бора, I — ядерный угловой момент, J — угловой момент электрона). Решение векового ур-ния в приближении, эквивалентном второму порядку теории возмущения, позволяет найти поправку к уровням энергии для $P_{1/2}$. Полученный сдвиг уровней объясняется главным образом за счет замены ядерного множителя g_i на $g_i' = [1 - (\Delta\nu) N\chi/\{6(2i+1) g_i \delta]$, где δ — ширина дублета, $a\chi = \varepsilon/F$ (ε, F — релятивистские множители, зависящие от Z и постоянной тонкой структуры α). Приводятся поправки к g_i для, In, Ga. Расхождения в значениях g подтверждаются эксперим. измерениями и может быть объяснено конфигурационным взаимодействием. Г. С.

См. также: 64202, 64207, 64714

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

64187. **Спиновая валентность и реальная молекула. Артман** (Spinvalenz und reales Molekül. Artmann Kurt), Z. Phys., 1956, **144**, № 5, 549—571 (нем.)

В приближении спиновой валентности учитывается только один терм центрального атома, а именно: терм с наивысшей валентностью. Это приближение обосно-

XUM

вано лишь в случае разрыхленной молекулы, в которой расстояния внешних атомов от центрального больше равновесных. На примерах H_2S, PH_3 и сходных молекул показано, что для вычисления равновесного угла приближение спиновой валентности применимо и к реальной молекуле. При этом должны учитываться 4-кратные обменные интегралы и интегралы неортогональности и их зависимость от углов, но для молекул H_2S и H_2Se можно пренебречь обменным интегралом между внешними атомами. Зависимость энергии молекулы от валентного угла оказывается такой же, что и в приближении локализованных валентностей. Метод расчета применен к определению отклонений углов от тетраэдрических в молекулах CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ и в циклопарафинах. В результате расчета установлено, что в молекулах CH_3X угол HCX уменьшается или увеличивается по сравнению с тетраэдрическим, если энергия связи CX больше или меньше энергии связи CH. В молекулах CHX_3 угол HCX всегда увеличивается. В молекулах CH_2X_2 угол HCH увеличивается, а угол XCX уменьшается на $\sim 2°$. В циклопропане, циклобутане и циклопентане вычисленный угол HCH в группах CH_2 равен 115,8; 111,7 и 109,9°. Основным выводом является то, что отклонение валентных углов от тетраэдрических в реальных молекулах обусловлено не взаимным отталкиванием внешних атомов, а свойствами направленных валентностей центрального атома.

М. К.

64188. Магнитные свойства молекул водорода. Исигуро, Конде (Magnetic properties of the hydrogen molecules. Ishiguro Eiichi, Koide Shoichiro), Phys. Rev., 1954, **94**, № 2, 350—357 (англ.)

Вариационный метод, использованный ранее для расчета поляризуемости молекулы H_2 (Ishiguro E., Arai, Mizushima, Kotani, Proc. Phys. Soc., 1952, **A65**, 178), применяется для расчета магнитных свойств молекул H_2 и D_2. Используется приближенный вид гамильтониана для молекулы, помещенной во внешнее магнитное поле: спины электронов не учитываются; в операторе кинетич. энергии ядер сохраняются только члены, линейные относительно напряженности внешнего магнитного поля H и ядерных магнитных моментов μ; в операторе кинетич. энергии электронов учитываются члены не выше второй степени относительно H и не выше первой степени относительно $H\mu$. Волновая функция молекулы ищется в виде произведения электронной волновой функции на колебательно-вращательную волновую функцию ядер. Электронная волновая функция строится по вариационному методу в виде линейной комбинации семичленной волновой функции типа $^1\Sigma_g^+$ (Ishiguro E., J. Phys. Soc. Japan, 1948, **3**, 129) и двух следующих функций: $\psi_1 = (2\pi)^{-1} \exp\{-\delta(\lambda_1+\lambda_2)\} \times [\mu_1(\lambda_1^2-1)^{1/2}(1-\mu_1^2)^{1/2}\cos\varphi_1 + \mu_2(\lambda_2^2-1)^{1/2}(1-\mu_2^2)^{1/2} \times \cos\varphi_2]$; $\psi_2 = (2\pi)^{-1}\exp\{-\delta(\lambda_1+\lambda_2)\}[\mu_2(\lambda_1^2-1)^{1/2} \times (1-\mu_1^2)^{1/2}\cos\varphi_1 + \mu_1(\lambda_2^2-1)^{1/2}(1-\mu_2^2)^{1/2}\cos\varphi_2]$; λ, μ, φ — вытянутые сфероидальные координаты. Подробности расчета аналогичны описанным ранее (см. первую ссылку). Найденное с указанной электронной волновой функцией значение энергии усреднено по низшему колебательному состоянию молекулы с помощью функции типа Морзе, а затем — по вращательным состояниям. С помощью усредненного выражения энергии вычислены: молекулярная диамагнитная восприимчивость $\varkappa$ (10^{-6} *эрг гс*$^{-2}$ *моль*$^{-1}$), вращательный магнитный момент μ_r (в единицах $eh/2mc$), константа спин-вращательного взаимодействия H_r (в *гс*) и константа магнитной экранировки σ (10^{-5}) для молекул H_2 и D_2. Вычисленные значения (первая цифра для H_2, вторая для D_2): $\varkappa$ — 4,0689; — 4,0306; μ_r 1—0,1727; 1—0,0857; H_r 26,472; 13,227; σ 2,756; 2,763 находятся в удовлетворительном согласии с опытом.

Т. Р.

64189. Влияние химической связи на электронную плотность. Случай молекулы Li_2. Ру, Додель (Effet de la liaison chimique sur la densité électronique. Cas de la molécule Li_2. Roux Monique, M-me, Daudel Raymond), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 1, 90—92 (франц.)

Влияние образования хим. связи на электронную плотность выражается функцией $\delta(M)=[\rho(M)-\rho^f(M)]/\rho(M)$, где $\rho(M)$ — плотность в молекуле в точке M, $\rho^f(M)$ — плотность в точке M, получающаяся простым сложением плотностей в данной точке у изолированных атомов на таком же расстоянии, как в молекуле. Для атомов Li приняты волновые функции $1s = \sqrt{c^3/\pi}\cdot e^{-cr}$; $2s = N(r-\alpha)e^{-dr}$ с $c = 2{,}694$; $d = 0{,}767$ и $\alpha = 0{,}867$ и $\rho^f(M) = 2(1s_a(M))^2 + 2(1s_b(M))^2 + (2s_a(M))^2 + (2s_b(M))^2$. Для Li_2 $\psi(1, 2, \ldots, 6) = \mathrm{Det}\, 1s'_{a\alpha}(1)\ 1s'_{a\beta}(2)\ 1s'_{b\alpha}(3)\ 1s'_{b\beta}(4)\ 2\sigma_\alpha(5)\ 2\sigma_\beta(6)$, где $1s' = \sqrt{c'^3/\pi}\, e^{-c'r}$; $2\alpha = N_\alpha(2s'_a + 2s'_b)$; $2s'_a = N(r_a-\alpha')e^{-d'r_a}$; $2s'_b = N[r_b-\alpha']e^{-dr_b}$ с $c' = 2{,}7$, $d' = 0{,}81$, $\alpha' = 1{,}008$, так что $\rho(M) = 2(1s'_a(M))^2 + 2(1s'_b(M))^2 + 2\sigma^2$. На графике представлены линии, соответствующие одинаковым значениям $\sigma(M)$. Величина $\delta(M) > 0$ в центральной области и < 0 на краях молекулы. Максимум $\delta(M)$ находится в плоскости, делящей пополам линию Li — Li, и в области до 1 ат. ед. от этой плоскости. В сфере радиуса 1,3 ат. ед. вокруг ядра Li $|\delta(M)| < 1\%$.

М. Д.

64190. Еще о влиянии химической связи на электронную плотность. Бенену, Ру, Додель (Retour sur l'effet de la liaison chimique sur la densité électronique. Besnainou Sylvette, m-me, Rauy Monique, m-me, Daudel Raymond), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 3, 311—313 (франц.)

Отмечается, что функция $\delta(M)=[\rho(M)-]/\rho^f(M)/\rho(M)$, введенная в предыдущей работе (см. пред. реф.), имеет примерно одинаковый ход и для сравнительно слабой хим. связи Li — Li в молекуле Li_2, и для прочной связи C — C в нафталине. Предполагая, что $\delta(M)$ имеет примерно одинаковый ход для всех хим. связей, можно $\rho(M)$ выразить через сумму функций $\rho^f(M)$ и $\delta(M)$. Отмечается, что в случае прочной хим. связи функция $\rho^f(M)$ имеет в середине отрезка, соединяющего ядра, большую кривизну, а в случае слабой хим. связи малую кривизну. Прибавление к $\rho^f(M)$ слагаемого $\delta(M)$ в первом случае не влияет на общий ход электронной плотности, а во втором случае может вызвать появление максимума электронной плотности в середине отрезка, соединяющего ядра. Исходя из приведенных соображений, дано следующее качеств. правило: электронная плотность имеет в середине отрезка, соединяющего соседние ядра, минимум — в случае прочной хим. связи, максимум — в случае очень слабой хим. связи.

Т. Р.

64191. Молекулярно-орбитальная теория в органической химии. VII. Аддитивность энергий связей в несопряженных системах. Дьюар, Петтит (A molecular-orbital theory of organic chemistry. Part VII. The additivity of bond energies in unconjugated systems. Dewar M. J. S., Pettit R.), J. Chem. Soc., 1954, May, 1625—1634 (англ.)

Обсуждается проблема аддитивности энергий связей в несопряженных соединениях. Влияние взаимодействий между локализованными связями рассчитывается методом возмущений, в 1-ом приближении оно исче-

зает. Взаимодействия 2-го порядка могут быть в значительной мере включены в эмпирич. энергии связей (в гомологич. рядах компенсация может быть полной). Это объясняет аддитивность энергий связей без постулирования локализации электронов на отдельных связях. Отклонения от аддитивности также объясняются; находятся соотношения для теплот образования напряженных и ненапряженных парафинов, теплоты гидрирования олефинов и теплоты сгорания спиртов и карбонильных соединений. Наибольшее значение имеют не 1,3-взаимодействия типа постулируемых при сверхсопряжении, а взаимодействия между смежными связями. Полученные выводы не зависят от большинства делаемых при рассмотрении в методе МО допущений. Сообщение VI, см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3357. Н. Г.

641.2. О пропорциональности термохимических отклонений от аддитивности и энергий сопряжения. Багдасарьян Х. С., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 470—473

В работе делается попытка объяснения найденной Паулингом (Pauling L., Wheland G., J. Chem. Phys., 1933, **1**, 362; Pauling L., Sherman J., J. Chem. Phys., 1933, **1**, 679) пропорциональности термохим. отклонений от аддитивности ΔQ и энергии сопряжения ε $\Delta Q = k\varepsilon$ (1), не согласующейся с соотношением $\Delta Q = a\varepsilon + \Delta E$, где ΔE — величина, характерная для каждой молекулы, к которому приводит анализ величин ΔQ и ε (Lennard-Jones J., Proc. Roy. Soc., 1937, **A158**, 280). На примере воображаемого кругового процесса для нафталина устанавливается, что ΔE с достаточной степенью точности пропорционально общему числу связей в молекуле l. С другой стороны, вычисленная методом МО энергия сопряжения для ароматич. углеводородов также оказывается пропорциональной l, откуда и следует пропорциональность ε и ΔE, приводящая к ф-ле (1). Н. Г.

64193. Связь между полярографическими константами и строением органических молекул. III. Некоторые соображения о карбонильных ароматических соединениях. Джакометти (Relazioni tra costanti polarografiche e costituzione delle molecole organiche. III. Alcune considerazioni sui composti carbonilici aromatici. Giacometti Giovanni), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci., fis., mat. e natur., 1955, **18**, № 2, 185—191 (итал.)

По предложенному ранее методу (Heilbronner E., Helv. Chim. Acta, 1950, **36**, 170) рассчитаны энергии π-электронов E_π альдегидов (бенз-, кротонового, α-нафт-, β-нафт-, 9-антр-, 9-фенантр)- и радикалов, получающихся в первой стадии восстановления альдегидов. Принято: $\alpha_O = \alpha_C$, $\beta_{C=O} = \beta_{C=C}$ и $S = 0{,}25$. Показано, что пропорциональность между потенциалом полуволны для pH = 0 ($E_{1/2}$) и изменением E_π при восстановлении альдегидов (РЖХим, 1956, 46559) не зависит от выбора α_O и $\beta_{C=O}$, так как при $\alpha_O = \alpha_C + 2\beta_{CC}$, $\beta_{C=O} = \sqrt{2}\beta_{C=C}$ E_π изменяются на одинаковую величину. Для C_6H_5COX (**I**) в 47,5%-ном спирте при т-ре 25° измерены $E_{1/2}$ (первая цифра) и λ (макс.) в УФ-области (в А, вторая цифра): H — 1,057; 3125 ± 25; *n*-CH_3 —1,094; 3195 ± 20; *n*-C_2H_5 —1,105; 3175 ± 10; *n*-Cl —1,003; 3115 ± 15; *n*-Br —0,980; 3100 ± 20. Показано, что вывод Н. А. Валяшко и И. С. Розум (Ж. общ. химии, 1948, **18**, 710) об обратной пропорциональности между энергией возбуждения связи CO и $E_{1/2}$ для производных **I** является ошибочным. С. С.

64194. Теоретические исследования динафтиленов. Андраде-и-Силва, Пюльман (Recherches théoriques sur les binaphtylènes. Andrade e Silva Maria, m-me, Pullman Bernard), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 15, 1888—1891 (франц.)

Произведен теоретич. расчет низших электронных состояний 2,3-динафтилена (**I**) и 1,2-динафтилена (**II**) в рамках простого метода ЛКАО. Принималось, что циклобутадиеновое ядро имеет форму квадрата. Приведены вычисленные значения энергий молекулярных орбит, а также порядки связей и индексы свободной валентности. На основании теоретич. исследования делаются следующие заключения: 1) Энергия сопряжения в **I** (7,979 β) выше, чем в **II** (7,820 β). Однако одного этого результата недостаточно, чтобы объяснить наблюдаемую на опыте гораздо большую стабильность изомера **I** по сравнению с **II**. По мнению авторов, имеется ряд дополнительных факторов, понижающих стабильность **II**, напр. асимметричная деформация циклобутадиенового ядра, стерич. отталкивание атомов 1 и 12. 2) Теоретич. энергия $N \to V_1$ перехода составляет в **I** 1,048 γ; в **II** 0,458γ. Этим можно объяснить различную окраску изомеров. Близость триплетного состояния в **II** к основному синглетному рассматривается как дополнительная причина термич. неустойчивости. 3) Используя полученные молекулярные диаграммы, авторы предсказывают, что наиболее реакционноспособными для замещения будут положения 12 в **I** и 5 в **II**; присоединение в **II** должно преимущественно происходить по местам связей 1—2 и 3—4. М. А.

64195. Теория ориентации в ароматических, гетероароматических и других сопряженных молекулах на основе метода молекулярных орбит. Фукуи, Йонедзава, Нагата, Сингу (Molecular orbital theory of orientation in aromatic, heteroaromatic, and other conjugated molecules. Fukui Kenichi, Yonezawa Teijiro, Nagata Chikayoshi, Shingu Haruo), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 8, 1433—1442 (англ.)

Развита предложенная ранее (Fukui, Yonezawa, Stringu, J. Chem. Phys., 1952, **20**, 722) концепция «граничного» электрона и предложены фундаментальные постулаты, согласно которым в случае р-ции с электрофильным реагентом наиболее чувствительными к атаке положениями в сопряженной молекуле оказываются положения наибольшей плотности двух электронов, занимающих высшую МО основного состояния, в случае р-ции с нуклеофильным реагентом — положения наибольшей плотности двух электронов, которые займут нижнюю незанятую орбиту основного состояния, и в случае р-ции с радикальным реагентом — положения наибольшей плотности двух электронов: одного, занимающего высшую занятую, а другого — нижнюю незанятую орбиты основного состояния. Плотности «граничных» электронов рассчитываются методом МО ЛКАО при пренебрежении перекрыванием и обменными интегралами между несоседними атомами. Рассматривается электрофильное замещение в производных бензола, конденсированных ароматич. углеводородах и гетероциклич. соединениях. Для соединений типа пиридина и пиролла принимается $\alpha_N = \alpha + \beta$, $\alpha_{C_1} = \alpha_C = \alpha$, $\beta_{NC_1} = \beta_{Cl}$ (C_1— смежный с N атом C). Вырождение верхней орбиты бензола снимается в его производных, но орбиты остаются близкими, поэтому при расчете плотности «граничных» электронов учитывается доля нижней орбиты. Обсуждается выбор параметров, учитывающих влияние заместителя, для различных типов производных бензола и приводятся графики плотности «граничных» электронов в различных положениях (*о*-, *м*-, *п*-) в зависимости от значения параметров. Производные конденсированных углеводородов рассматриваются упрощено: электронный эффект заместителя отражается только одним параметром, причем в случае малых чисто индуктивного и чисто мезомер-

ХИМ

ного эффектов расчет ведется методом возмущений. Рассматривается также нуклеофильное и радикальное замещение. В случае альтернантных углеводородов положение электрофильного, нуклеофильного и радикального замещений совпадают, так как распределение электронов на верхней занятой и нижней незанятой орбитах в них одинаково. Рассматривая р-ции присоединения как последовательность р-ций замещения, авторы применяют к ним концепцию «граничного» электрона для всех трех типов реагентов. Согласие предсказанных положений атаки с эксперим. данными для всех рассмотренных при всех типах р-ций очень хорошее. В работе приводится распределение «граничных» электронов различных типов для большого числа соединений. Н. Г.

64196. Некоторые замечания к теории реакций сопряженных молекул, основанной на распространении «граничных» электронов. Гринвуд (Some comments on the frontier orbital theory of the reactions of conjugated molecules. Greenwood H. H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 756—757 (англ.)

Согласно выводимой в теории р-ций сопряженных молекул в методе МО (Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc. (London), 1947, **A192**, 16) ф-ле $\delta\xi = q_r\delta\alpha_r + (1/2)\pi_{r,r}\delta\alpha_r^2 + \dots$ изменение электронной конфигурации при электрофильной атаке сводится к увеличению плотности π-электронов на низших занятых орбитах в месте атаки и к уменьшению в этом месте плотности всех других, в том числе и «граничных» электронов. При нуклеофильной атаке плотность «граничных» электронов в месте атаки также уменьшается. Этот результат не совместим с предположением о том, что легкость р-ции определяется наибольшей плотностью «граничных» электронов на самой высшей связывающей орбите (Fukui и др., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 722; см. пред. реф.) Непригодность концепции «граничного» электрона в случае электро- и нуклеофильной атаки не мешает тому, что «граничные» электроны могут иметь значение в случае радикальной атаки, когда амплитуды всех МО, кроме «граничных», в месте атаки уменьшаются. Граничные же орбиты образуют почти вырожденную пару, линейным преобразованием которой можно построить орбиту, локализованную в месте атаки, и орбиту, сосредоточенную вне места атаки. Согласно правилу Гунда, два «граничных» электрона распределятся по обеим орбитам, обеспечивая наличие свободного электрона в месте радикальной атаки. Н. Г.

64197. Квантовомеханический расчет окислительно-восстановительных потенциалов хинонов. Басу (Quantum-mechanical calculation on the oxidation — reduction potentials of quinones. Basu Sadhan), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 1, 6—9 (англ.)

Автор исходит из предположения, что окислительные свойства хинонов связаны с понижением энергии π-электронов при их восстановлении и рассчитывает разности π-электронных энергий для ряда хинонов и гидрохинонов. Энергия π-электронов хинонов приравнивается сумме энергий изолированных π-связей $2\alpha + h^2/8ml^2$, где α — π-электронная энергия группы $C = O$, l — длина двойной связи $C = C$, а энергия двойной связи рассчитывалась в приближении свободного электрона (длина ящика приравнивалась двойной длине связи). Энергия π-электронов гидрохинонов рассчитывается для ароматич. кольца в приближении свободного электрона при пренебрежении индуктивными эффектами; она равна $0{,}44\ h^2/8ml^2$. Отсюда разность энергий π-электронов равна $2\alpha + 0{,}56h^2/8ml^2$ и составляет (в скобках окислительно-восстановительный потенциал E_0 в *в*) для *п*-бензохинона $2\alpha + 0{,}556K$ (0,71); 1,4-нафтохинона $2\alpha + 0{,}113\,K$ (0,48); 1,4-антрахинона $2\alpha + 0{,}086\,K$ (0,40); 5,10-антрахинона $2\alpha - 0{,}414\,K$ (0,15); 1,4-фенантренхинона $2\alpha + 0{,}115\,K$ (0,53); 2,6-нафтохинона $2\alpha + 1{,}113\,K$ (0,76), *п*-дифенохинона $2\alpha + 1{,}515K$ (0,95); *п*-стильбенхинона $2\alpha + 1{,}850$ (0,85), где $K = h^2/8ml^2$. Эти результаты показывают, что действительно E_0 симбатны разности энергий π-электронов. Такая же зависимость имеет место и для ортохинонов: *о*-бензохинон $2\alpha + 0{,}181\,K$ (0,81), *о*-нафтохинон $2\alpha - 0{,}139\,K$ (0,57); *о*-фенантренхинон $2\alpha - 0{,}227\,K$ (0,46), хотя соответствующая для них прямая и сдвинута относительно прямой для *п*-хинонов, что, возможно, объясняется наличием в первых водородной связи. Автор приходит к выводу, что при использовании теории свободного электрона предположение о полной локализации связей в хинонах является хорошим приближением и что поправка к энергии гидрохинонов, вводимая с целью учета всех электронов, рассматриваемых в хинонах, не изменяет выводов. Н. Г.

64198. Соседство атомов углерода и водорода. XVI. 1,3-взаимодействия и гомоаллильный резонанс. Симонетта, Уинстейн (Neighboring carbon and hydrogen. XVI. 1,3-interactions and homoallylic resonance. Simonetta M., Winstein S.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 1, 18—21 (англ.)

Повышенная скорость ионизации и двойственная реакционная способность в системах типа холестерила, дегидронорборнила и гомобензила наводит на мысль о взаимодействии между центром карбониевого иона и β-заместителем, содержащим π-электроны. В работе проводится полуэмпирич. расчет по методу ЛКАО стабилизации, обусловленной делокализацией π-электронов, для случаев винильной, диолефиновой и фенильной групп в β-положении к центру катиона. Взаимодействующие орбиты, $2p$ атома C_1 и $2p\pi$ атома C_3, рассматриваются лежащими в плоскости атомов C_1, C_2, C_3, для атомов C_1, C_3, C_4 принята sp^2-гибридизация, для атома C_2—sp^3-гибридизация. Расчет проводится для разных расстояний R_{13} между атомами C_1 и C_3 и энергия взаимодействия оценивается как разность между энергией резонанса и энергией напряжения, вызванного деформацией валентного угла при C_2. Расчет показывает наличие взаимодействия уже на нормальном расстоянии $R_{13} = 2{,}5$ A, растущая энергия резонанса при уменьшении этого расстояния компенсирует возникающее напряжение. Стабилизация равна 10, 6 и 4 *ккал/моль* для β-диенил-, β-винил-, и β-фенил-групп соответственно в согласии с влиянием этих заместителей на протекание сольволиза. Величина стабилизации указывает на незначительность препятствий, создаваемых метиленовой группой, взаимодействию ненасыщ. центров. Сообщение XV, РЖХим, 1955, 23587. Н. Г.

64199. Символические структурные формулы для бороводородов. Платт (Symbolic structural formulas for boron hydrides. Platt John R.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 6, 1033—1036 (англ.)

Предложен условный способ изображения строения бороводородов. При этом выдвигается вспомогательная концепция «валентного конуса», представляющего собой конус, описанный тремя тетраэдрич. орбитами, вращающимися вокруг четвертой, соответствующей нормальной связи BH как оси. Атомы бора образуют сетку из почти правильных треугольников на выпуклой валентной поверхности, образованной перекрыванием «валентных» конусов каждого атома. Простые связи B — H направлены перпендикулярно к «валентной» поверхности. Добавочные атомы располагаются на «валентной» поверхности по периметру сетки из атомов бора. Число их определяется тем, что каждый атом бора должен иметь соседей во всех трех секторах своего «валентного» конуса. Сеть, не замкнутую в пол-

ный многогранник, можно изобразить на бумаге с сохранением топологии. Предложенное описание правильно и единственным образом дает структуры и ф-лы для известных гидридов B_2, B_4, B_5, B_6 и B_{10} и предсказывает другие возможные соединения вплоть до B_{11}. Оно согласуется с существованием замкнутых инертных многогранных гидридов B_nH_n вплоть до $B_{12}H_{12}$ и с цепочками и решетками из таких многогранников. Н. Г.

64200. Добавочные замечания к «электронному строению комплекса иод-амилоза». Муракамп (Supplementary comments on the «electronic structure of the amylose-iodine complex». Murakami Hideo), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1979 (англ.)

В ранее опубликованной работе (РЖХим, 1956, 49819) автор, рассматривая электронное строение комплекса иод-амилоза, предположил переход электрона от гидроксильного или мостикового атома кислорода к цепочке из атомов иода, допустив благоприятное для электронного взаимодействия между кислородом и иодом, пространственное строение кольца пиранозы. Согласно другой работе (Beevers, Cochran, Proc. Roy. Soc. (London), 1947, **A190**, 257), кольцо пиранозы имеет другую форму, при которой расстояние между первичной гидроксильной группой или мостиковым кислородом и иодом слишком велико для наличия электронного взаимодействия между ними. Однако электронное взаимодействие все же может иметь место между иодом и глюкозидным атомом кислорода, если допустить, что валентный угол последнего близок к тетраэдрическому. Изменяя валентные углы углерода в разумных пределах с тем, чтобы получить наблюдаемый внешний ван-дер-ваальсовский диам. 13А, можно добиться вывода атомов водорода из полости спирали амилозы и контакта атомов кислорода с иодом. Таким образом, если предложенная пространственная модель амилозы близка к действительности, то найденная во второй из цитированных работ форма кольца пиранозы не противоречит основному содержанию первой из цитированных работ. Н. Г.

64201. Изучение химической связи. II. Недостоверное в гибридизации. Рокка (Études sur la liaison chimique. II. Les incertitudes de l'hybridation. Rocca Massimo), Chimica, 1954, **30**, № 6, 183—187 (франц.)

Автор осуждает метод гибридизации (МГ), считая его логически неоправданным, противоречивым по существу и экспериментально необоснованным. В МГ за основу описания молекул берутся волновые функции изолированного атома водорода, ортогональная симметрия которых совершенно не соответствует симметрии реальных молекул. При расчете суперпозиций водородоподобных функций, которые вводятся, чтобы получить тетраэдрич., плоское тригональное с углом 120° и линейное расположение валентностей, пользуются условием ортогональности, хотя цель расчета состоит в том, чтобы освободиться от ортогональности фундаментальных функций. Логически не обоснован выбор фундаментальных функций для составления линейных комбинаций. МГ не отличается общностью: он применим только в случаях, когда прочность кратной связи меньше соответствующего кратного значения для простой связи; дает неправильное значение прочности тройной связи; приводит к противоречию с фактами при попытке применения к аммонию и оксонию. Рассчитанная по МГ прочность связей в метилацетилене и аллене одинакова, чему противоречит резкое несходство свойств этих соединений. Предсказываемая теорией ортогональность связей в воде и аммиаке совершенно не соответствует фактам, почему приходится дополнять расчетный метод произвольной и качеств. гипотезой об отталкивании между атомами. Н. Г.

64202. Соотношение между отношением стабильности и электроотрицательностью по Паулингу. Сандерсон (Relation of stability ratios to Pauling electronegativities. Sanderson R. T.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2467—2468 (англ.)

Предложено эмпирич. ур-ние $X^{1/2} = 0{,}21\,SR + 0{,}77$ (1), где X — электроотрицательность атома по Паулингу, SR — «отношение стабильности» атома (J. Chem. Educ., 1952, **29**, 539). Значения X, рассчитанные по ф-ле (1), совпадают с данными Паулинга для H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, Br, Rb, Sr, V, Zr, Sn, Fe, J, Cs, Ba и расходятся для Ge, As, Sb, Se. С. С.

64203. Структура тетраэдрических ионов $(MO_4)^{n-}$. Ганиц (Štruktura tetraedrických iónov $(Mo_4)^{n-}$. Hanic František), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 5, 268—281 (словац., рез. русс., нем.)

Кратность ковалентных связей $M-O'$ в тетраэдрич. ионах $(MO_4)^{n-}$ вычислена по ур-нию $N = 1 + (r_{M-O} - r_{M-O'})/(r_{M-O} - r_{M=O})$, где $r_{M-O'}$ — эксперим. длина ковалентной связи в ионе $(MO_4)^{n-}$; r_{M-O} и $r_{M=O}$ — длины ординарной и двойной связей, рассчитанные для тетраэдрич. структуры MO_4 по ур-нию $r_{M-O} = 2\sqrt{r_M r_O} - \beta\,|x_M - x_O|$ (r_M и r_O — ковалентные радиусы центрального атома и кислорода, x_M и x_O — соответствующие электроотрицательности, β для двойной связи равно 0,0[illegible]0, для ординарной 0,053). Вычисленные кратности связей равны: $(SiO_4)^{4-}$ 1,21; $(PO_4)^{3-}$ 1,41; $(VO_4)^{3-}$ 1,37; $(AsO_4)^{3-}$ 1,28; $(SO_4)^{2-}$ 1,53; $(CrO_4)^{2-}$ 1,59; $(SeO_4)^{2-}$ 1,4[illegible]; $(ClO_4)^{-}$ 1,49. М. П.

64204. Химическая связь. Додель (La liaison chimique. Daudel R.), Scientia, 1956, **91**, № 3, 87—90 (франц.)

Популярная статья. М. Д.

64205. Метод расчета поперечных сечений при молекулярных столкновениях. Бауэр (Method of calculating cross sections for molecular collisions. Bauer Ernest), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1087—1094 (англ.)

Излагается метод расчета сечений молекулярных столкновений, приводящих к возбуждению колебательных уровней. Используется метод искаженных волн. Невозмущенная волновая функция представляет собой произведения $\Phi(\rho)\chi(\mathbf{r})$ где χ — собственная функция поступательного движения, а Φ — колебательная собственная функция возбужденной молекулы, которая предполагается известной. Функция χ вычисляется методом ВКБ, так как оценка показывает, что относительному движению можно приписать классич. лишь слегка размытую траекторию. Однако взаимодействие может оказаться настолько слабым, что передаваемый импульс будет лежать в пределах принципа неопределенности. При этом фаза χ существенно изменяется на траектории. Автор не ставит своей задачей получить особо точный потенциал взаимодействия. Использовалась простейшая форма одномерного потенциала Морзе, параметры которого определены из характеристик равновесных состояний. С помощью полученных функций вычислен матричный элемент перехода между двумя колебательными уровнями и соответствующее эффективное сечение. На этой стадии сделаны следующие допущения: 1. Частица движется по классич. траектории с определенным прицельным расстоянием. 2. Возмущающее взаимодействие имеет настолько малый радиус, что интеграл по возмущенной части траектории можно заменить разностным выражением. 3. Суммирование по парц. волнам заменяется интегрированием по при-

XUM

цельным расстояниям. Численные расчеты проведены для столкновения молекул водорода в двух приближениях: классич. (фаза 1) и в квантовом (переменная фаза вычисляется в квазиклассич. приближении). Приведены графики матричного элемента перехода и сечения в функции от l и от E. В соответствии с эксперим. данными сечение невелико (не превышает $6 \cdot 10^{-19}$ *см*)^2. Классич. приближение приводит к большим величинам, чем квантовое. Разница особенно велика при малых энергиях. Л. В.

64206. Поперечные сечения ионизации молекул электронами. Отвос, Стивенсон (Cross-sections of molecules for ionization by electrons. Otvos J. W., Stevenson D. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 546—551 (англ.)

Показано, что относительные поперечные сечения ионизации молекул электронами можно вычислять как сумму атомных сечений, а последние пропорциональны сумме средних квадратов радиусов валентных электронов. Для доказательства второго правила были вычислены суммы средних квадратов радиусов валентных электронов большого числа атомов с помощью водородоподобных функций с эффективным зарядом и эффективным главным квантовым числом. Полученные величины хорошо согласуются с имеющимися эксперим. данными для относительных сечений ионизации. Далее были измерены сечения ионизации ряда органич. и неорганич. молекул. Измерения производились в ионизационной камере масс-спектрометра при энергии электронов 50—100 *эв*. Во всех случаях измеренные сечения близки к вычисленным по указанным выше правилам. Кроме того, измерялись сечения ионизации тех же молекул электронами распада C^{14} и Sr^{90}. Согласие с вычисленными значениями в этом случае несколько хуже, но все же остается удовлетворительным. Указываются возможные применения приведенного метода расчета сечений для масс-спектрометрического анализа. Л. В.

64207. Ионизация и распад молекул при столкновениях с атомарными ионами. Линдхолм (Ionisierung und Zerfall von Molekülen durch Stöße mit Atomionen. Lindholm Einar), Z. Naturforsch. 1954, **9a**, № 6, 535—546 (нем.)

Изучалась перезарядка при столкновениях между атомарными ионами и молекулами. Молекулы CO_2, H_2O, H_2S, NH_3, CH_4 и N_2O бомбардировались различными ионами (A^{2+}, Kr^{2+}, Ne^+, F^+ A^+, N^+, Kr^+, O^+, Cl^+, Br^+, C^+, P^+ и др.). Сечение перезарядки максимально (того же порядка, что при ионизации медленными электронами в обычном ионном источнике) в том случае, когда энергия рекомбинации атомарного иона равна потенциалу появления рассматриваемого иона (РЖХим, 1956, 46014). Молекулярный ион, образовавшийся при перезарядке, может быть колебательно возбужден, но измерения показывают, что колебательная энергия мала. Это обстоятельство позволяет применить рассмотренный метод для исследования высших электронных состояний молекулярных ионов и определения высших потенциалов ионизации молекул. Е. Ф.

64208. Масс-спектр иодида лития. Фридман (Mass spectrum of lithium iodide. Friedman Lewis), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 477—482 (англ.)

На масс-спектрометре изучался масс-спектр газообразного иодида лития. Изучалась зависимость выхода различных ионов (J^+, Li^+, LiJ^+, Li_2J^+) от т-ры печи, в которой нагревался безводный LiJ. Найдено, что в газовой фазе присутствуют как мономер, так и димер LiJ. Парц. теплоты сублимации мономера и димера при 0°K равны 44,9 ± 7 и 45,5 ± 2 *ккал/моль* соответственно. Энергия диссоциации $(LiJ)_2 \rightarrow 2\,(LiJ)$ (газ.) равна 44,4 ± 2,2 *ккал/моль*. Парц. теплота сублимации LiJ в совокупности с другими термохимич. величинами дает возможность вычислить энергию решетки кристалла LiJ (174 ± 3 *ккал/моль*) и энергию диссоциации двухатомной молекулы LiJ (78,8 ± 0,3). Методом уменьшающегося ионного тока определены потенциалы появления ионов в масс-спектре LiJ и найдена верхняя граница энергии диссоциации газообразного LiJ (88,0 ± ± 3,5 *ккал/моль*). Е. Ф.

64209. Процессы ионизации и диссоциации в парах LiCl, NaCl и KCl. Хобсон (Ionization and dissociation processes in the vapors of lithium chloride, sodium chloride, and potassium chloride. Hobson Robert M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2463—2464 (англ.)

С помощью масс-спектрометра изучены продукты ионизации LiCl, NaCl и KCl под действием электронов 0—40 *в*. В случае LiCl обнаружены пики Li^+, Li^-, Cl^+, Cl^-, $LiCl^+$, $LiCl^-$, Li_2Cl^+, Li_2Cl^-, $Li_3Cl_2^+$, Cl_2^-, $LiCl_2^-$, $Li_2Cl_3^-$, $Li_3Cl_3^-$. Ионы образуются без кинетич. энергии. Многоатомные ионы возникают, по мнению автора, за счет процессов роения $Li^{-(\text{или} +)} + LiCl \rightarrow Li_2Cl^{-(\text{или} +)}$, $Cl^- + LiCl \rightarrow LiCl_2^-$; $Li_2Cl^+ + LiCl \rightarrow Li_3Cl_2^+$. С. С.

64210. Энергия диссоциации связи С—Н в фтороформе. Притчард, Притчард, Шифф, Тротман-Диккенсон (The C—H bond dissociation energy in fluoroform. Pritchard G. O., Pritchard H. O., Schiff H. I., Trotman-Dickenson A. F.), Chemistry and Industry, 1955, № 28, 896 (англ.)

Определена энергия диссоциации связи C — H в CHF_3 из разности значений энергии активации прямой (E_n) и обратной (E_0) р-ций $CF_3 + CH_4 \rightleftarrows CHF_3 + CH_3$: $D\,(CH_3 - H) - D\,(CF_3 - H) = E_n - E_0$. Используя для E_n ранее найденное значение $10{,}3 + {}^1/_2E_2$ (*ккал/моль*), где E_2 — энергия активации р-ции $CF_3 + CF_3 \rightarrow C_2F_6$ (РЖХим, 1956, 61104), а для E_0 значение $9{,}8 + {}^1/_2E_4$ *ккал/моль* (E_4 — энергия активации р-ции $CD_3 + CH_3 \rightarrow C_2D_6$), найденное из исследования фотолиза смеси CD_3COCD_3 и CHF_3, и полагая, что $E_2 = E_4$ и $D\,(CH_3 - H) = 102{,}5$ *ккал/моль*, авторы получили для $D\,(CF_3 - H)$ значение 102,0 ± 2 *ккал/моль*. Из сравнения теплот образования CF_3Cl, CH_4 и CH_3Cl получено $\Delta H(CF_3H) = -169$ *ккал/моль*, $\Delta H(CF_3) = -119$ *ккал/моль*, откуда учитывая, что $\Delta H(C_2F_6) = -303$ *ккал/моль*, получено $D\,(CF_3 - CF_3) = 65$ *ккал/моль*. В. А.

64211. О взаимном влиянии амино- и карбоксильных групп в аминокислотах. Стрепихеев А. А., Скуратов С. М., Штехер С. М., Муромова Р. С., Брыкина Е. П., Качинская О. Н., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 3, 543—545

По ранее описанной методике (РЖХим, 1954, 37433) определены теплоты горения (*ккал/моль*): $NH_2(CH_2)_3COOH$ 545,7; $NH_2(CH_2)_4COOH$ 701,8; $CH_3(CH_2)_3CHNH_2COOH$ 855,9; $CH_3CH_2CHNH_2(CH_2)_2COOH$ 854,2; CH_3CHNH_2-$(CH_2)_3COOH$ 854,9; $NH_2(CH_2)_5COOH$ 855,9; $NH_2(CH_2)_6$-$COOH$ 1011,5; $NH_2(CH_2)_8COOH$ 1321,9; $NH_2(CH_2)_6NH_2$-$HOOC(CH_2)_4COOH$ 1711,8; $NH_2(CH_2)_4NH_2 \cdot HOOC(CH_2)_8$-$COOH$ 2024,2. Полученные теплоты горения аминокапроновых к-т с различным положением аминогруппы относительно карбоксила (α-, γ-, δ и ε-кислоты) очень близки между собой, что указывает на отсутствие значительного энергетич. взаимодействия в молекуле, передаваемого по цепи. Сравнением полученных данных по теплотам горения аминокислот с литературными данными по теплотам горения соответствующих жирных к-т найден инкремент замещения водорода в жирной к-те на аминогруппу в ω-положении, равный 24,6 ± ± 0,4 *ккал/моль*. Сравнивая этот инкремент с инкрементом замещения водорода алканов на аминогруппу, который, по литературным данным, равен 27,6 *ккал/моль*.

можно оценить энергию взаимодействия амино- и карбоксильных групп в ω-аминокислотах (для твердого состояния) в $\sim 3{,}0$ *ккал/моль.* Т. Р.

64212. $C-X$-полосы N_2^+ в далекой ультрафиолетовой области. Уилкинсон (The far ultraviolet ($C-X$) bands of N_2^+. Wilkinson P. G.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 3, 250—255 (англ.)

Сфотографированы при высокой дисперсии полосы излучения системы $C - X$ N_2^+ в вакуумной УФ-области. Проведенный вращательный анализ подтверждает их интерпретацию как ${}^2\sum_u^+ - {}^2\sum_g^+$, а полученные молекулярные константы находятся в соответствии с известными. Необычное распределение интенсивностей линий в прогрессии $v' = 3$ и возмущение в уровнях $v' = 0$, 1 и 2 состояния «C» находятся в согласии с теорией инверсной предиссоциации в уровне $v' = 3$. Приведены фотография спектра, таблица частот линий и их относительных интенсивностей. В. Д.-К.

64213. Послесвечение молекул азота при атмосферном давлении. Леман, Шульце, Винде (Nachleuchten von Stickstoffmolekülen bei Atmosphärendruck. Lehmann K., Schulze H., Winde B.), Z. phys. Chem. (D. D. R.), 1956, **205**, № 3, 178 (нем.)

Авторы наблюдали интенсивное послесвечение азота, прошедшего через дугу переменного тока между W-электродами. При давлении азота 1 *атм*, скорости протока газа 1 *л/сек*, силе тока 40 *а* и расстоянии между электродами 20 *мм* азот светится слабофиолетовым светом; при добавлении к нему небольших кол-в H_2S свечение становится синим, а при добавлении больших кол-в H_2S послесвечение прекращается. Авторы считают, что свечение обусловлено наличием в газе возбужденных молекул азота. Ю. Е.

64214. О спектре поглощения окиси азота в крайней ультрафиолетовой области. Гранье, Астуэн (Sur le spectre d'absorption de l'oxyde azotique dans l'ultraviolet extrême. Granier Janine, Astoin Nicole Mlle), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 11, 1431—1433 (франц.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 46020), исследован спектр поглощения NO в области 150—1100 А. Вследствие разложения некоторой части NO искрой, являющейся источником света, в спектре присутствовали сильные линии азота и кислорода. Полученный спектр поглощения NO представляет собой континуум с 4 пологими максимумами ($\sim 550\,000$, $k_\nu = 500$; 385 000, $k_\nu \approx 520$; 200 000, $k_\nu = 600$; 110 000, $k_\nu \approx 500$ $см^{-1}$) (k_ν — коэфф. экстинкции, приведнный к нормальному давлению). Разрыв. в спектре вблизи 170 000 $см^{-1}$ (21,2 *эв*) может быть обусловлен процессом ионизации: $NO\,(^2\Pi) \rightarrow N^+\,(^3P) + O^*\,(^1D)$ (21,7 *эв*) или $NO\,(^2\Pi) \rightarrow N^+\,(^3P) + O\,(^3P)$ (21,7 *эв*). В. Д.-К.

64215. Основная полоса окиси азота. Шоу (Nitric oxide fundamental. Shaw J. H.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 399—402 (англ.)

Заново исследована при высоком разрешении основная колебательно-вращательная полоса NO при 5,3 μ. Приведены таблицы частот линий и вычисленных молекулярных констант. Частоты линий могут быть отображены ф-лами: ν_1 ($см^{-1}$) $= 1876{,}112 + 3{,}42928m - 1{,}7158 \cdot 10^{-2}m^2 - 1{,}137 \cdot 10^{-5}m^3$; ν_2 ($см^{-1}$) $= 1875{,}875 + 3{,}42243m - 1{,}7876 \cdot 10^{-2}m^2 - 3{,}625 \cdot 10^{-5}m^3$. В. Д.-К.

64216. Спектр CN в вакуумной ультрафиолетовой области. Карролл (The spectrum of CN in the vacuum ultraviolet. Carroll P. K.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 1, 83—95 (англ.)

Исследован спектр радикала CN в шумановской области с разрешением 0,45 $см^{-1}$. Источником служил разряд в трубке с полым катодом в потоке гелия со следами C_2N_2. Найдены три новые системы полос в области 1650—2100А. Они отвечают двум ранее неизвестным состояниям: 1) $^2\Sigma$, участвующему в переходах $E^2\Sigma - X^2\Sigma$ и $E^2\Sigma - A^2\Pi$ и 2) обращенному состоянию $^2\Delta$, приводящему к переходу $J^2\Delta - A^2\Pi$. Проведен вращательный анализ и найдены молекулярные константы. Результаты измерений предположительно подтверждают более высокое значение энергии диссоциации CN (8,2 *эв*). Приведены фотографии спектров, таблицы частот наблюденных линий, таблицы молекулярных констант во всех известных электронных состояниях CN, диаграмма уровней энергии CN. В. Д.-К.

64217. Новый колебательный анализ полос излучения Cl^+_2 в видимой области. Тирувенганна-Рао, Харанатх (New vibrational analysis of the visible emission bands of Cl^+_2. Tiruvenganna Rao P., Haranath P. B. V.), Current Sci., 1956, **25**, № 2, 47—48 (англ.)

С целью устранения имеющихся противоречий в трактовке полос излучения хлора в высокочастотном разряде (λ 6500—3400 А) заново проведено исследование этого спектра на основе опубликованной ранее работы по спектру излучения Br^+_2 (РЖХим, 1956, 15290). Почти все полосы (включая и впервые наблюденные длинноволновые) укладываются в 4 системы, для 3 из которых удалось найти колебательные константы:

Системы	ω_e'	$X_e'\omega_e'$	D_e'	ω_e''	$X_e''\omega_e''$	D_e''	ν_e
I	350,0	2,0	1,9	656,0	4,6	2,8	20448,0
II	375,0	2,6	1,7	6[illegible]6,0	4,7	2,8	20736,0
III	347,5	2,0	1,9	655,0	5,5	2,4	20[illegible]69,0

Результаты анализа подтверждаются наблюденным изотопич. эффектом. Для систем I и II нижний уровень является общим и, вероятно, представляет собой основное состояние молекулы. Энергия диссоциации Cl^+_2, определенная путем экстраполяции по Бёрджу — Шпонер, равна либо 2,8 *эв*, либо 2,4 *эв*. В. Д.-К.

64218. Вращательный анализ полос окиси ниобия. Сурьянараяна-Рао (Rotational analysis of the columbium oxide bands. Suryanarayana Rao K.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1955, **A21**, № 4, 219—237 (англ.)

Более подробное изложение предыдущей работы (РЖХим 1955, 15762). В. Д.-К.

64219. Некоторые замечания об излучении полос Свингса (группа 4050 А) в лабораторных условиях. Отклер, Розен (Quelques remarques sur l'émission des bandes de Swings (groupe 4050 A) au laboratoire. Hautecler S., Rosen B.), Actes Congr. Luxembourg 72 sess. Assoc. franç. avancem. sci., 1953, juill., 113 p. (франц.)

Исследованиями группы 4050 А полос Свингса в графитовом разряднике с полым катодом показано, что образование «молекулы 4050» (предположительно C_3) происходит вследствие вторичных процессов в результате следующей цепи превращений: образование простых углеводородов → пиролиз → полимеризация → дегидрогенизация. «Молекула 4050», повидимому, является одним из промежуточных продуктов в этой последовательности. Обнаружены новые полосы, предположительно совпадающие с полосами поглощения Свингса — Рао в спектрах «углеродных» звезд в области 3850—3300 А. Повидимому, эти полосы также принадлежат «молекуле 4050». В. Д.-К.

64220. Спектр закиси азота в ближней инфракрасной области. Плайлер, Тидуэлл, Аллен (Near

infrared spectrum of nitrous oxide. Plyler Earle K., Tidwell Eugene D., Allen Harry C., J r), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 95—97 (англ.)

Исследован спектр поглощения N_2O в ближней ИК-области с толщиной слоя до 6 *м*. Приведены таблицы частот наблюденных полос N_2O, в том числе 12 новых; проанализировано ~ 60 полос. Приведены значения основных колебательных частот и констант N_2O: $\nu_1 = 1284{,}83$; $\nu_2 = 588{,}78$; $\nu_3 = 2223{,}75$ *см*$^{-1}$; $X_{13} = -27{,}29$; $X_{23} = -14{,}23$; $\omega_0^3 = 2238{,}79$; $X_{33} = -15{,}04$. В. Д.-К.

64221. О возбуждении аномальных α-полос аммиака в отсутствие радикала NH, при стационарном разложении гидрата гидразина. Паннетье, Баррер, Гедне (Sur l'excitation anormale des bandes α de l'ammoniac en l'absence du radical NH, dans la décomposition stationnaire de l'hydrate d'hydrazine. Pannetier Guy, Barrère Marcel, Guedeney Francois), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 1, 37—39 (франц.)

Получен спектр испускания в видимой и УФ-области гидрата гидразина N_2H_5OH при стационарном разложении. В спектре отсутствовали полосы радикала NH. Полученный спектр соответствует α-полосе NH_3. Полосы не укладываются в схему Деландра и приписываются трехатомной молекуле NH_2, которая, очевидно, получается при предварительном разложении $N_2H_4 \rightarrow 2NH_2$, как и предсказывалось ранее (Murray, Hall, Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 743). Е. П.

64222. Спектр бария в пламени. Полосы в красной и инфракрасной областях. Булевич (Flame spectrum of barium: red and infra-red bands. Bulewicz E. M.), Nature, 1956, **177**, № 4510, 670—671 (англ.)

Исследован спектр излучения Ba в воздушно-водородном пламени. Аналогично случаям Ca и Sr интенсивные полосы излучения принадлежат радикалу BaOH. Наблюдаемые полосы (7200—9000 А) являются широкими и диффузными, заметно отличаясь от оттененных в длинноволновую сторону полос BaO. Распределение интенсивностей в них сильно напоминает полосы BaF и аналогично таковому для голубых и зеленых полос BaOH. Весьма вероятно, что весь спектр Ba в пламени принадлежит BaO, что подтверждается также результатами измерений зависимости интегральной интенсивности полос от т-ры. В. Д.-К.

64223. Электронный спектр кристаллического *n*-диметоксибензола и его применение к рассмотрению спектра бензола. Олбрект, Симпсон (Low resolution electronic spectrum of crystalline paradimethoxybenzene with application to benzene. Albrecht Andreas, Simpson William T.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1480—1485 (англ.)

Исследованы спектры поглощения тонких (0,37 μ) орторомбич. кристаллов *n*-диметоксибензола (I) с развитой плоскостью 001 в поляризованном свете, а также р-ров I в этиловом и метиловом спиртах. Воспользовавшись моделью ориентированного газа, авторы, из кривых поглощения для двух поляризаций падающего света вдоль осей кристалла *a* и *b*, расчитали кривые для поглощения, поляризованного вдоль осей *x* и *y*, в плоскости бензольного кольца молекулы. При этом было предположено, что поглощение, поляризованное по оси *z*, перпендикулярной плоскости кольца молекулы, отсутствует. Анализируя полученные кривые, авторы приходят к заключению, что первый переход в спектре I при 2900 А (аналог перехода 2600 А в бензоле) поляризован вдоль оси *y* молекулы, перпендикулярной связям C — O, а второй при 2350А (аналог перехода 2600А в бензоле) поляризован вдоль оси *x*, параллельной связям C — O. Сравнение симметрий молекул бензола и I показывает, что указанная поляризация первых двух электронных переходов возможна лишь тогда, когда симметрия соответствующих возбужденных состояний бензола будет B_{2u} и B_{1u}. Этим авторы подтверждают найденную ранее (Броуде и др. Ж. эксперим. и теор. физики, 1951, 21, 665) симметрию первого возбужденного состояния молекулы бензола. В. Б.

64224. Спектры поглощения и строение производных бензола. XIX. 2,5-диоксиацетофенон и его метиловые эфиры. Валяшко Н. А., Валяшко Н. Н., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 294—304

Электронные спектры поглощения различных окси- и диоксипроизводных ацетофенона (I) состоят из 3 полос: коротковолновой (α_1'), средней (α_1) и длинноволновой (α_2). Перемена р-рителя сказывается более или менее заметно лишь на положении α_2. Приведены спектры в спирте 2,5-диокси-I (II), 2-окси-5-метокси-I (III), 2-метокси-5-окси-I (IV), 2,5-диметокси-I (V). Спектр II характеризуется батохромным и гиперхромным сдвигом всех полос по сравнению с I. Заметное гипсохромное смещение при переходе от III к IV и V вызвано нарушением водородной связи 2-оксигруппы с карбонильным кислородом. При подщелачивании р-ров спектр V практически не изменяется, а в спектре III интенсивность α_1 уменьшается, α_2 смещается батохромно и сильно расширяется; спектр IV не изменяется по форме, а λ (макс) α_2 смещается батохромно. Спектр II изменяется значительно сильнее; происходит сильное расширение всех полос, λ (макс)α_2 смещается батохромно и появляется новая полоса (φ), соответствующая полосе гидрохинона. На длинноволновой ветви α_2 имеется перегиб, повидимому, соответствующий полосе хинона. Сложный характер спектра щел. р-ра I и отсутствие глубоких минимумов говорит о наложении полос нескольких сопряженных систем: карбонильной группы с кольцом и оксигруппами, системы гидрохинона с выключенной из сопряжения карбоксильной группой и системы образующегося в щел. р-рах хинона. В водн. щел. р-ре выключение карбонильной группы проявляется еще более резко: α_1 пропадает, а φ и α_2 выявляются более четко. Аналогичное частичное выключение карбонильной группы из сопряжения с оксигруппами имеет место также в р-рах в конц H_2SO_4: полоса α_1 пропадает и появляется резкая полоса φ, положение которой отвечает полосам р-ров гидрохинона и I в H_2SO_4. Одновременно происходит развитие и батохромное смещение полосы α_2, свидетельствующее об усилении сопряжения в части молекул, где группа CO не выключена. В р-рах в H_2SO_4 имеет место заметное увеличение интенсивности всех полос, связанное с сильным поляризующим действием. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1956, 53636. Н. С.

64225. Влияние пространственной конфигурации на поглощение «фиксированных» бензилов в ультрафиолетовой области. Леонард, Кресги, Оки (The influence of steric configuration on the ultraviolet absorption of «fixed» bensils. Leonard Nelson J., Kresge A. Jerry, Oki Michinori), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5078—5083 (англ.)

С целью выяснения влияния взаимного пространственного расположения карбонильных групп в бензилах на положения $\lambda_{(макс)}$ УФ-спектров поглощения синтезированы «фиксированные» бензилы (I) с R — CH_2 (*а*), $CH_2CH(CH_3)$ (*б*), $CH_2 — CH_2$ (*в*) и $CH_2CH_2CH_2$ (*г*). Спектры I*б* и I*в* сильно отличаются друг от друга и от спектра *o*-толила. В I*б* угол между CO, вероятно, меньше 90° и нарушена копланарность CO и C_6H_4. В I*в* угол CO может быть $\sim 90°$, что приводит к гипсохромному сдвигу по сравнению с I*б*. Аналогичное отличие

отмечено в спектрах соответствующих хиноксалинов. I (или дикетоны) получались из соответствующих 2-(фенилалкил)-бензойных к-т этерификацией, восстановлением эфиров с помощью $LiAlH_4$ до 2-(фенилалкил)-бензойных спиртов, превращавшихся с помощью HBr в 2-(фенилалкил)-бензилбромиды. Действием на последние KCN получались нитрилы, омылявшиеся нагреванием в кислой среде до к-т, нагреванием последних со смесью P_2O_5 и H_3PO_4, получались циклич. монокетоны, превращавшиеся взаимодействием с бутилнитритом в щел. среде в изонитросоединения. Дикетоны получались омылением последних смесью формалина с конц. HCl. Из дикетонов были получены соответствующие хиноксалины. Получены 2-(γ-фенилпропил)-бензойная к-та, т. пл. 88—89; этиловый эфир 2-(α-фенилэтил)-бензойной к-ты, т. пл. 126—128°/1,2 *мм*, $n^{26.5}D$ 1,5550, d_4^{27} 1,070; этиловый эфир 2-(γ-фенилпропил)-бензойной к-ты, т. кип. 135—137°/0,3 *мм*, n^{30} *D* 1,5463, d_4^{20} 1,051; 2-бензилбензиловый спирт, т. кип. 114°/0,1 *мм*, n^{20} *D* 1,5950; 2-(α-фенилэтил)-бензиловый спирт, т. кип 128—129°/0,5 *мм*, n^{31} *D* 1,5853, d_4^{28} 1,080; 2(β-фенилэтил)-бензиловый спирт, т. пл. 58—59°; 2-(γ-фенилпропил)-бензиловый спирт, т. кип. 137°/0,2 *мм*, n^{27} *D* 1,5733, d_4^{30} 1,052; 2-(фенилметил)-бензилбромид, т. пл. 45—45,5°; 2-(α-фенилэтил)-бензилбромид, т. кип. 112°/0,1 *мм*, n^{21} *D* 1,6069, d_4^{28} 1,292; 2-(фенилметил)-фенилуксусная к-та, т. пл. 95—95,5°; 2-(α-фенилэтил)-фенилуксусная к-та (иглы), т. пл. 93—94°; 2-(β-фенилэтил)-фенилуксусная к-та, т. пл. 92—93°; 1,2,4,5-дибензоциклогептадиен-7-он, т. пл. 75—76°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 231—232°; 3-метил-1,2,4,5-дибензоциклогептадиен-7-он, т. пл. 90—91°; гидразон, т. пл. 219—220;° 1,2,5,6-дибензоциклооктадиен-8-он, т. пл. 93—94°; гидразон, т. пл. 196—197°; 1,2,4,5-дибензоциклогептадиен-6,7-дион, т. пл. 164—165°; оксим, т. пл. 194—195° (разл.); диоксим, т. пл. 212—213° (разл.); 3-метил-1,2,4,5-дибензоциклогептадиен-6,7-дион, т. пл. 131—132°; оксим, т. пл. 232—233° (разл.); диоксим, т. пл. 224° (разл.); хиноксалин, т. пл. 205—206°; 1,2,5,6-дибензоциклооктади н-7,8-дион, т. пл. 131—132; оксим, т. пл. 185—186°, диоксим, т пл. 220° (разл.); хиноксалин, т. пл. 192—193°. Приведены λ (макс.) в УФ-спектрах монокетонов, дикетонов и хиноксалинов. Н. С.

64226. **К изучению спектров поглощения изомерных ариламинов и их N-замещенных производных в средней ультрафиолетовой и видимой областях. Сообщение 6. Грамматикакис** (Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen et dans le visible des arylamines isomères et de leurs dérivés N-substitués (6 mémoire). Grammaticakis P.), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 1, 99—108 (франц.)

Исследованы спектры поглощения в области 2100—5000 А ариламинов и их производных типа$x'C_6H_4N(X'')C_6H_4X'''$ ($X''X'''$= H, OH, CH_3OCH_3, NH_2, COOH, NO_2; X''= H, CH_3, C_6H_5, $COCH_3$, COC_6H_5, NH_2, OH). Установлено, что замещение у атома N в анилине и его производных на фенильную группу вызывает большое смещение в сторону длинных волн и усиление полос A $1050 \cdot 10^{12}$ и особенно B $1200 \cdot 10^{12}$ $сек^{-1}$ у N-алкиланилинов, но меньше в ацетанилиде и бензанилиде. Введенный новый хромофор, $C_6H_4NHC_6H_4$, спектрально мало чувствителен к C-алкилированию (кроме O-алкилирования). N-Фенилирование аминофенолов и анизидинов вызывает сильное смещение полос *B* в видимую область и усиление полосы A ($955 \cdot 10^{12}$ $сек^{-1}$) при общем качественном подобии спектров. Нитрование дифениламинов сопровождается значительным изменением кривых поглощения с увеличением интенсивности максимумов полос *A* и *B*. Сообщение 5 см. РЖХим, 1956, 145. Ю. Е.

64227. **Отделенные хромофорные системы. XXX. О явлениях цветности у ариламидов γ-(2,4-динитрофенил)-масляной кислоты. XXXI. Сравнительное изучение спектров поглощения у ариламидов 2,4-динитрофенилуксусной, 2,4-динитрогидрокоричной и γ-[2,4-динитрофенил]-масляной кислот. Смирнов Е. А.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 13, 2532—2538

XXX. Получены ариламиды γ-(2,4-динитрофенил)-масляной к-ты (I) с различными электронодонорными группами (OCH_3, OH, $N(CH_3)_2$) в мета- и пара-положениях анилидного остатка и произведено сравнение цвета кристаллов и спектров отражения порошков. Во всех случаях окраска производных I глубже, чем соответствующих производных γ-нитрофенилмасляной к-ты (сообщение XXIX, РЖХим, 1956, 21692). Сравнение с соответствующими ариламидами γ-(2,4-динитрофенил)-гидрокоричной к-ты (II) и 2,4-динитрофенилуксусной к-ты (III) (Ж. общ. химии, 1947, 17, 309) показывает, что соединения с одинаковыми заместителями имеют сходную окраску; наиболее высоко окрашены метоксианилиды, оксианилиды и диметиламинопроизводные. При этом в ряду мета-замещенных анилидов глубина окраски убывает при переходе от I и III к II, а у пара-замещенных — в ряду III>I>II. У метоксианилидов этот порядок нарушается: мета-производные I и II не отличаются, а *п*-метоксианилид I окрашен выше производного II. Основной причиной возникновения окраски является непосредственное взаимодействие электронофильной и электронодонорной систем с помощью сил внешнего поля—«экзомолекулярных сил». Наличие между этими системами связывающей их насыщ. углеродной цепи создает дополнительную возможность взаимного влияния вследствие наведения альтернирующей поляризации, проявление которой более благоприятно в производных II. 8,2 *г* фенилмасляной к-ты растворяли в 55 *г* смеси 85%-HNO_3, 9% H_2SO_4 и 6% H_2O, к р-ру добавляли 28 *г* H_2SO_4 (d = 1,84) и нагревали 2 часа на водяной бане (т. пл. 97,5°). Взаимодействием с PCl_5 получали хлорангидрид γ-(2,4-динитрофенил)-масляной к-ты. Конденсацией его с ариламинами в водн.-бенз. среде в присутствии $NaHCO_3$, получали соответствующие производные III. III *м*-OCH_3, т. пл. 87—88°; III *п*-OCH_3, т. пл. 110,5° (сп.); III *м*-OH; т. пл. 177° (сп.); III *п*-OH; т. пл. 163—164° (сп.); III — *м* — $N(CH_3)_2$; т. пл. 132,5° (сп.); III *п* — $N(CH_3)_2$; т. пл. 126° (сп.).

XXXI. Измерены УФ-спектры поглощения спирт. р-ров соединений общей ф-лы 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$—$(CH_2)_n$ — — CONH — C_6H_4 — A (I) с n = 1,2 и 3 и A = *м*- и *п*-OH, OCH_3, $N(CH_3)_2$, и отдельных компонент, входящих в их состав, 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$ — $(CH_2)_n CONH_2$ (II) и CH_3CONH — C_6H_4 — A (III). В случае *п*-производных I кривая поглощения имеет 2 полосы (*п*-$(CH_3)_2$ λ (макс.) 270—272 *мμ*, λ (перегиб.) ~350 *мμ*, *п*-OH, *п*-OCH_3 λ (макс.) 250—252 *мμ*, λ (перегиб.) ~330 *мμ*). *м*-Производные имеют 3 полосы (*м*-$N(CH_3)_2$ λ (макс.) 237—238 *мμ*, λ (перегиб.) ~300 *мμ* и ~350 *мμ*; *м*-OH, *м*-OCH_3 λ (макс.) 245—248 *мμ*, λ (перегиб.) ~280 и 330 *мμ*. В *м*-OCH_3 промежуточная полоса практически отсутствует. Все эти соединения поглощают также в видимой области, причем в отличие от УФ-полос, это поглощение не подчиняется закону Бера, возрастая с конц-ней. Сравнение поглощения I с суммой поглощения соответствующих II и III показывает полное совпадение в УФ-области, в видимой области II и III не поглощают. Поглощение I в видимой области объясняет-

ся проявляющимся даже в р-рах межмолекулярным взаимодействием электронодонорных и электроноакцепторных групп, входящих в состав I, обусловливающим их окраску в твердом состоянии. Н. С.

64228. Спектры поглощения производных пиридина в средней ультрафиолетовой и видимой областях. Сообщение 1. Грамматикакис (Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des dérivés de la pyridine. (Ier mémoire). Grammaticakis Panos), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11-12, 1471—1479 (франц.)

Получены поглощения α-, β-, γ-изомеров пиридинкарбоновых к-т, их эфиров, гидразидов и различных производных α-, β-, γ-пиридоилгидразонов в средней УФ- и видимой областях. Найдено, что карбоксилирование пиридина вызывает батохромное смещение полосы *A* (330 *мμ*), возрастающее в порядке β < α < γ, при этом в α-изомере полоса поглощения усиливается. Этерификация к-т не вызывает существенных изменений спектра, но образование гидразидов приводит к уширению полосы *A* и увеличению ее интенсивности, особенно в γ-изомере. Отмеченные изменения аналогичны наблюдаемым в производных бензола, но переход от фенила к пиридилу, в случае к-т и эфиров вызывает гиперхромный эффект. В случае пиридоилгидразонов наблюдается батохромный сдвиг по сравнению с бензольными производными. Полосы поглощения α- и γ-производных ближе к видимой области, чем β-производных. Ю. Е.

64229. Исследование органических соединений S и Se. Спектры поглощения дифенилсульфидов, дифенилселенидов и селеноксидов в концентрированной H_2SO_4. Бартолотти, Пассерини (Ricerche sui coposti solforati e seleniati organici. Spettri di assorbimento di difenil-solfuri, diffenil-seleniuri e-selenossidi in acido solforico concentrato. (Bartolotti Luisa, Passerini Riccardo), Ricerca scient., 1955, **25**, № 5, 1095—1101 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Получены спектры поглощения в видимой области в конц. H_2SO_4, *о*-$NO_2C_6H_4SC_6H_4X$ с X = H; *n*-$N(CH_3)_2$; *n*-$NO_2C_6H_4SC_6H_4X$ с X = H; *n*-Cl; *n*-NH_2; *n*-$N(CH_3)_2$; *n*-NO_2; *n*-$NO_2C_6H_4SeC_6H_4X$ с X = H; *о*-CH_3 (**I**); *м*-CH_3 (**II**); *n*-Cl (**III**); *n*-Br (**IV**); *n*-$N(CH_3)_2$; *n*-$NO_2C_6H_4SeC_6H_4X$ с X = H; *о*-CH_3 (**V**); *м*-CH_3 (**VI**); *n*-Cl (**VII**); *n*-Br (**VIII**); *n*-NH_2; *n*-$N(CH_3)_2$; *n*-NO_2; 2,4-$NO_2C_6H_3SeC_6H_5$ (**IX**); *n*-$NO_2C_6H_4OC_6H_5$; соединения *м*-$NO_2C_6H_4SC_6H_5$; *м*-$NO_2C_6H_4SeC_6H_5$, *м*-$NO_2C_6H_4SeC_6H_4$ *n*-$N(CH_3)_2$ не поглощают в области 350—750 *мμ*. Галохромия диарилселенидов, как и в случае дисульфидов, имеет место при наличии *о*- или *n*-NO_2-групп и не наблюдается у *м*-нитропроизводных. Авторы объясняют это появлением структуры типа **A**. Заместители в другом фенильном кольце смещают λ (макс.) в длинноволновую сторону в последовательности Br > Cl > CH_3, H > $N(CH_3)_2$, NH_2. Галохромия зависит от гетероатома; она усиливается в ряду O < S < Se. Т. пл. **I** 108—109°; **II** 94°; **III** 106°; **IV** 122—123°; **V** 72°; **VI** 54°; **VII** 94°; **VIII** 102°; **IX** 136°. С. М.

$$\left[C_6H_5-\overset{(+)}{X}=C_6H_4=\overset{(+)}{N}\left\langle\begin{matrix}O^{(-)}\\O^{(-)}\end{matrix}\right\}H^+\right]^{(+)} \quad A$$

64230. Влияние остатков, содержащих карбонильную группу, в лигнине на его ультрафиолетовый спектр поглощения. Смит (Contribution of residues containing carbonyl to the ultra-violet absorption of lignins. Smith D. C. C.), Nature, 1955, **176**, № 4489, 927—928 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1954, 49740; Pew J. C., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, № 1678; 1952, **74**, 2850; Adler E., Elmer L., Acta chem. scand, 1948, **2**, 839) было показано наличие в лигнине (I) 2 типов остаточных групп: 1) *n*-оксифенилкетонных и 2) 4-алкоксипроизводных коричного альдегида, поглощающих в одной и той же области у 350 *мμ*. Для того, чтобы отличить эти группы, изучалось спектрофотометрически (по уменьшению ε) восстановление $NaBH_4$ 4 видов I в разб. р-рах NaOH. Приведены кривые поглощения и кривые изменения ε со временем. Восстановление проходило через 2 стадии: быструю (30 мин.) и медленную (несколько час.) Показано, что группы, восстанавливаемые в 1-й стадии, находятся в неионизированном состоянии и относятся ко 2-му типу остаточных групп; они близки к 3,4-диметоксикоричному альдегиду. Во второй стадии восстанавливаются группы 1-го типа. Из изучения УФ-спектров I в кислой и щел. средах делается вывод, что группы 1-го типа поглощают у 350 *мμ* в том случае, если они ионизированы (в щел. среде), в то время как группы 2-го типа поглощают у 350 *мμ* при всех pH. Показано, что относительные кол-ва групп 1-го и 2-го типов можно устанавливать как по измерению спектров поглощения в разных средах, так и по скорости восстановления $NaBH_4$. О. Г.

64231. Взаимодействие между твердыми слоями красителей и парами воды при температурах выше 100°. Вартанян А. Т., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 424—436

Исследовалось при т-рах ⩾100° взаимодействие между парами воды и твердыми слоями красителей (кристаллич. фиолетовый, метиленовый голубой и родамины B, 3B и 6G), нанесенными на кварцевую поверхность осаждением их спирт. р-ра. Показано, что кристаллич. фиолетовый и метиленовый голубой переходят в бесцветные соединения, обладающие свойствами лейкооснований. Исследованные родамины не взаимодействуют с парами воды. Получены спектры поглощения возогнанных слоев упомянутых красителей. Возгонка родаминов B и 3B в условиях вакуума может сопровождаться образованием бесцветного соединения, для которого характерно сильное поглощение в УФ-области с резко выраженными максимумами при 318, 277 и 235 *мμ*. А. В.

64232. Исправление к статье: Джонс, Тейлор. «Спектры поглощения ненасыщенных и ароматических углеводородов в далекой ультрафиолетовой области» (Errata. Jones L. C., Jr, Taylor L. W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 2015 (англ.) К РЖХим, 1956, 38690.

64233. *о*-Нитрофенол и его комплексы с металлами. I. Спектры поглощения о-нитрофенола и его комплексных солей. II. Состав комплексных солей в водных растворах. Симура (O-ニトロソフェノールとその金屬錯鹽の研究. 第1報. 吸收スペクトルについて. 第2報. 水溶液中の錯鹽組成について. 志村博), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 8, 867—870, 870—873 (япон.)

I. Исследованы спектры поглощения *о*-нитрофенола (I) в кислых, нейтр. и щел. водн. р-рах и в р-ре в петр. эфире, а также спектры поглощения комплексных солей I с Zn, Ni, Cu, Co и Fe. На основании полученных результатов обсуждены строение и стабильность солей.

II. Исследовано влияние pH на спектры поглощения комплексных солей I с Cu, Zn, Ni и Fe и обсуждены возможные типы координации в водн. р-рах этих солей.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 5, 3085. T. Katsurai

64234. Оптические исследования цериевых растворов. Хейдт, Берестецкий (Optical studies of cerous solutions. Heidt Lawrence J., Berestecki Jane), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2049—2054 (англ.)

Изучен спектр поглощения бесцветных р-ров $Ce(ClO_4)_3$ в области 2000—3200 Å. Спектр состоит из трех групп пиков, главные из которых расположены при 2215,

2530 и 2960 А и имеют сателлиты при 2390, 2110 и 2010 А. Наличие изосбестич. точки при 2790 А указывает на существование Cl в двух формах, поглощающих свет, из которых одна — комплекс $CeClO_4^{2+}$ обладает поглощением при 2960 А на $^1/_3$ большим, чем Ce^{3+}. Анализ влияния т-ры, конц-ии и добавок $HClO_4$ и $NaClO_4$ на относительную высоту пика 2960 А дает возможность вычислить константу равновесия $Ce^{3+} + ClO_4^- = CeClO_4^{2-}$, $\lg k_0 = -6,749 + 2583/T$, $\Delta F^\circ = -2,6$, $\Delta H^\circ = -11,8$ *ккал*, $\Delta S^\circ = -31$ энтр. ед. Необычное для р-ции комплексообразования большое отрицательное значение ΔS° указывает на особый тип структуры, для которого следует предположить существование водородных связей между двумя или несколькими атомами O перхлората и молекулами воды, координационно связанными с Ce^{3+}. Предлагается модель подобной структуры комплекса *A*. Аналогичным способом исследовано образование комплекса $CeSO_3NH^{2+}$ при добавке в р-р сульфаминовой к-ты. Константа его образования в ~ 5 раз меньше, чем $CeClO_4^{2+}$. В. А.

64235. Виртуальные осцилляторы в металлической модели люминесцентных молекул. Яблонский (Virtual oscillators in the metallic model of luminescent molecules. Jabłonski A.), Nuovo cimento, 1955, **2**, № 5, 995—1000 (англ.; рез. итал.)

Автор стремится показать целеустремленность понятия «пространственного виртуального осциллятора». Это понятие статистич., связанное с возможностью различных положений относительно оси молекулы момента какого-либо перехода. Пусть Γ_1, Γ_2 и Γ_3 вероятности данного перехода для трех взаимно перпендикулярных направлений; выбирая эти направления так, чтобы Γ_1 совпадало с направлением максим. вероятности перехода и $\Gamma_1 \geqslant \Gamma_2 \geqslant \Gamma_3$, можно различать случаи «пространственного виртуального осциллятора» $\Gamma_1 \neq 0$, $\Gamma_2 \neq 0$, $\Gamma_3 \neq 0$, «плоского виртуального осциллятора» $\Gamma_1 \neq 0$, $\Gamma_2 \neq 0$, $\Gamma_3 = 0$ и «линейного виртуального осциллятора» $\Gamma_1 \neq 0$, $\Gamma_2 = \Gamma_3 = 0$. Используя моменты переходов, рассчитанные на основе «металлической» модели молекул в ранее опубликованной работе (РЖХим, 1956, 31678), автор определяет, с этой точки зрения, характеры виртуальных осцилляторов, связанных с электронными переходами некоторых люминесцентных молекул (флуоресцин, родамин B, эйхризин, трипафлавин, акридин желтый). Виртуальные осцилляторы оказываются, в противоречии с общепринятым представлением, не линейными, а плоскими, сильно анизотропными. Отсюда следует, что теоретич. значения для «главной поляризации» флуоресценции P_p равны: 0,47 для флуоресцина, 0,49 для родамина B, 0,485 для эйхризина, трипафлавина и акридина желтого. Эти значения превышают экспериментальные. Автор полагает, что разница, по крайней мере частично, обусловливается деполяризующим влиянием крутильных колебаний люминесцентных молекул. В предположении, что вся разница вызывается именно крутильными колебаниями, определяется верхняя граница температурной зависимости эффекта. Зависимость оказывается очень слабой (в соответствии с незначительностью всего эффекта), но все же измеримой. Н. Г.

64236. Поляризация флуоресценции двухатомных газовых молекул. Лаффитт (La polarisation de la fluorescence des molécules gazeuses diatomiques. Laffitte Élisabeth), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 1, 66—71 (франц.)

Обзор. Библ. 21 назв. М. П.

64237. Вычисление трижды вырожденных колебаний в сферических координатах. Гамо (Sur le traitement des vibrations triplement dégénérées en coordonnées sphériques. Gamo Itaru), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 3, 312 (франц.)

Предполагается, что потенциальная функция обладает сферич. симметрией и имеет вид $U = (^1/_2)\,kr^2 + cr^3 + dr$. Решение ур-ния Шредингера с помощью подстановки $\Psi = R_V(r)\,\Theta_l^{(m)}(\Theta)\,\Phi_m(\varphi)$, где V, l, m — квантовые числа, позволяет найти колебательные уровни энергии. Последние образуют дублеты во втором и третьем возбужденных состояниях и триплет — в четвертом. М. К.

64238. Характер симметрии, правила отбора и расчет нормальных колебаний молекул с симметрией D_{5d}. Биллетер, Гюнтхард (Symmetriecharaktere, Auswahleregeln und Abzählung der Normalschwingungen Molekeln mit der Symmetrie D_{5d}. Billeter A., Günthard Hs. H.), Helv., chim. acta, 1956, **39**, № 2, 644—650 (нем.; рез. англ.)

Группа содержит 20 элементов, образующих 8 классов, и 8 неприводимых представлений A_{1g}, A_{1u}, A_{2g}, A_{2u}, E_{1g}, E_{1u}, E_{2g}, E_{2u}. Для всех представлений и классов даны матрицы и характеры. Выведены ф-лы разложения приводимых представлений на неприводимые и ф-лы, определяющие число колебаний, принадлежащих к каждому неприводимому представлению. Определены представления, по которым преобразуются компоненты вектора дипольного момента и тензора поляризуемости. Составлена таблица, связывающая представления группы D_{5d} с представлениями групп более низкой симметрии D_5, C_{5v}, C_{5i}, C_5, C_{2h}, C_2, C_s, C_1, к которым принадлежат молекулы с частичным изотопич. замещением. М. К.

64239. Влияние ангармоничности на вычисление потенциальной функции молекул C_2H_4 и H_2O. Маннебак, Рахман (Influence de l'anharmonicité sur le calcul de la fonction potentielle des molécules C_2H_4 et H_2O. Manneback Ch., Rahman A.), Ann. Soc. scient. Bruxelles, 1953, **67**, sér. I, № 3, 275—284 (франц.)

Для частот B_{2u}, B_{1g}, B_{3u} молекул C_2H_4 и C_2D_4 матрица потенциальной энергии имеет вид A. Ее элементы вычисляются по опытным значениям частот различными способами. 1. При $x = 0$ значения a и b оказываются несколько различными для C_2H_4 и C_2D_4 и берутся их средние значения. 2. Принимая средние значения для $ab - x^2$, определяемые из произведений частот обеих молекул, находят a, b и x 3. При $x = 0$ колебания высокой и низкой частоты рассматриваются отдельно и определяются a и b. 4. В эксперим. значения частот вносятся поправки на ангармоничность, определяются гармонич. частоты и затем последние используются для вычисления a, b и x. Найденные различными способами a, b и x заметно отличаются. В случае H_2O и D_2O вычисление силовых постоянных по второму способу приводит к значениям, сильно отличающимся от гармонич. значений, найденных ранее (Darling B. T., Dennison D. M., Phys. Rev., 1940, **57**, 128). Частоты H_2O и D_2O вычислены также с учетом куб. членов и членов четвертой степени в потенциальной функции,

$$\left\| \begin{matrix} a & x \\ x & b \end{matrix} \right\| A$$

роль которых оказывается больше, нежели постоянной *b* взаимодействия валентных и деформационных колебаний. Применяемый обычно критерий хорошего совпадения вычисленных и наблюденных частот недостаточен для однозначного и точного определения силовых постоянных. М. К.

64240. Определение силовых постоянных четырехфтористого углерода и трехфтористого бора и сравнение их с силовыми постоянными фторидов первого восьмичленного периода. Губо, Бюс, Кампман (Bestimmung der Kraftkonstanten im Tetrafluorkohlenstoff und Bortrifluorid und Vergleich mit den Kraftkonstanten der Fluoride der ersten Achterperiode. Goubeau J., Bues W., Kampmann F. W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1—6, 123—137 (нем.)

Изучены ИК-спектры $C^{12}F_4$, $C^{13}F_4$ и BF_3 в области 600—3000 *см*$^{-1}$. Эффект изотопии сказывается только на частотах ν_3 и ν_4 класса F_2, так как в колебаниях ν_1 (A_1) и ν_2 (E) атом C не участвует. Многие полосы обнаруживают вращательную структуру. Приняты основные частоты (последовательно ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4 $C_{12}F_4$ 908, 435, 1281, 628; $C_{13}F_4$ 908, 435, 1240 (626,8); $B_{10}F_3$ 888, 718, (1508,7), 482, $B_{11}F_3$ 888, 691, 1454, 480,2. В скобках указаны частоты, вычисленные по правилу произведений. Вычислены следующие значения силовых постоянных (10^5 *дн/см*) (первая цифра — CF_4, вторая — BF_3): k_s 6,27, 7,18; k_{ss} 0,99; 0,82; $k_\alpha - k_{\alpha\alpha}$ 1,12; 0,53; $k_{s\alpha} - k_{s\alpha}$ 0,90; 0,25; $k_\alpha - 2k_{\alpha\alpha} + k_{\alpha\alpha'}$ 0,70. Силовая постоянная деф. кол. плоскости FFF в BF_3 k_γ=0,86. Для фторидов первого периода от LiF до F_2 произведено сопоставление силовых постоянных k_{XF} и длин связей r_{XF}. У BF_3 имеется максимум k_{XF} и минимум r_{XF}. Сопоставлены также значения k_{XF}, вычисленные по частотам колебаний и по различным теоретич. ф-лам. У O, N, F первые на $\sim$50% меньше вторых. Это расхождение объясняется особенностями природы связей, образуемых атомами O, N, F. Наоборот, у BF_3 k_{XF} больше теоретич. значения, что объясняется образованием координационной кратной связи, стабилизуемой благодаря мезомерии. М. К.

64241. Некоторые замечания об инфракрасных спектрах нормальных парафинов в кристаллическом состоянии. Браун, Шеппард, Симпсон (Quelques observations sur les spectres infrarouges des paraffines normales a l'état de solide cristallin. Brown J. K., Sheppard N., Simpson D. M.), J.phys. et radium, 1954, **15**, № 7-8-9, 593—595 (франц.)

Если предположить, что при каждом нормальном колебании группы CH_2 как целого, относительно углеродной цепочки в неразветвленных парафинах, распространяется стационарная волна, причем на длине цепочки укладывается целое число полуволн, то в алкане, содержащем *X* групп CH_2, будет иметься *X* форм колебаний и от 0 до *X*—1 узлов. При колебании всех групп CH_2 в одной фазе происходит максим. изменение дипольного момента, а в противофазе миним., что, в соответствии с правилами отбора при рассмотрении симметрии, дает *X* активных в ИК-спектрах полос и *X*—1 неактивных. В изложенном аспекте рассмотрено число и местоположение деформационных «качательных» колебаний групп CH_2 в нормальных алканах состава C_3— C_{14}. Данные сопоставлены со спектрами их в кристаллич. состоянии. Показано, что, в соответствии с предположениями, частоты располагаются в виде серий, из которых 1-я начинается с частоты 748 *см*$^{-1}$ в пропане к 732 *см*$^{-1}$ в бутане и далее имеет граничное значение 720 *см*$^{-1}$; 2-я серия начинается с частоты 861 *см*$^{-1}$ в пентане к 794 *см*$^{-1}$ в гексане, 773 *см*$^{-1}$ в гептане и т. д. Интенсивность полос возрастает с приближением к границе серии и уменьшается с увеличением номера серии. Эта закономерность справедлива даже для нонадекана. Предлагается использовать этот метод в анализе других форм колебаний групп CH_2. Возможно, что граница крутильных колебаний находится у 1300 *см*$^{-1}$. Ю. Е.

64242. Инфракрасный спектр кристаллического азида аммония. Отнесение колебательных частот. Даус, Уитл, Пиментел (Infrared spectrum of solid ammonium azide: A vibrational assignment. Dows David A., Whittle Eric, Pimentel George C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1475—1479 (англ.)

Получен ИК-спектр кристаллич. азида аммония в области 600—4000 *см*$^{-1}$. Спектр азида, полученный при т-ре 68—90° K (фаза *A*), отличен от спектра, полученного после нагревания до $\sim$160° K (фаза *B*). У *A* наблюдались специфич. частоты 2160, 1690, 1345, 1200, 858 *см*$^{-1}$, у *B* 1830, 1088, 808, 664, 652 *см*$^{-1}$. Последующее охлаждение *B* не изменяло спектра. Анализ наблюдаемых частот и сопоставление со спектрами NH_4Cl, NH_4Br и HN_3 позволило заключить, что фаза *A* является нестабильной формой азида аммония и содержит следы азотистоводородной к-ты и NH_3 (2150 *см*$^{-1}$). Напротив, *B* является чистой формой и подтверждает существование групп NH_4N_3 в элементарной кристаллич. ячейке азида аммония. Дано отнесение основных частот: 1428 *см*$^{-1}$ — трижды вырожденное колебание иона аммония (деф, ν_4 (NH)), дважды вырожденные колебания азидной группы (деф. N — N — N) 664 и 652 *см*$^{-1}$, симм. кол. N_3 1345 *см*$^{-1}$ и несимметричное — 2030 *см*$^{-1}$. Наблюдаемая в *B* частота 1830 *см*$^{-1}$ интерпретируется как составной тон ($\nu_4 + \nu_6$), где ν_6 крутильное колебание иона NH_4^+ 420 $\pm$ 20 *см*$^{-1}$. Ю. Е.

64243. Об изучении монозамещенных производных бензола с помощью инфракрасной спектроскопии. I. Экспериментальные результаты. II. Анализ спектрограмм в областях 2800—3200, 1400—1600 и 700—800 см$^{-1}$. Жозьен, Леба III. Попытка объяснения изменения частот колебаний C—H действием молекулярного окружения. Леба, Жозьен (Contribution à l'étude des dérivés monosubstitués du benzène par spectroscopie infra-rouge. I. Rèsultats expérimentaux. II. Analyses des spectrogrammes dans les régions 2800—3200 cm^{-1}, 1400-1600 cm^{-1} et 700-800 cm^{-1}. Josien Marie-Louise, Lebas Jeanna-Merie. III. Essai d'interprétation des variations de fréquences C—H avec l'environnement moléculaire. Lebas Jeanne-Marie, Josien Marie-Louise), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 53—56; 57—61; 62—64 (франц.)

I. Исследованы ИК-спектры поглощения C_6H_5X с X=NO_2, SH, Cl, Br, CF_3, COCl, CHO, CN, CCl_3, $COOC_5H_{11}$, SO_2Cl, $COOC_2H_5$, $COCH_3$, J, F, OH, NH_2, $CHCl_2$, OCH_3, CH_2Cl, CH_2Br, CH_3, $CH_2Si(C_2H_5)_3$, C_2H_5 в областях 667—800, 1400—1610 и 2830—3220 *см*$^{-1}$. Полученные частоты приведены в виде таблиц и сопоставлены с частотами бензола и пиридина.

II. Основываясь на эксперим. результатах, авторы подробно рассматривают частоты области 700—800, 1400—1600, 2800—3200 *см*$^{-1}$. Установлено, что в области 1400—1600 *см*$^{-1}$ все монопроизводные C_6H_5X имеют две частоты, относящиеся к деф. кол. CH ароматич. кольца $\sim$1450 и 1485 *см*$^{-1}$. Кроме этих частот, имеются еще две: $\sim$1585 и 1600 *см*$^{-1}$, из которых первая близка по форме к колебаниям 1450 и 1485 *см*$^{-1}$, а вторая связана с колебаниями углов C = C — C и связи C = C. Авторы считают, что в области 2800—3200 *см*$^{-1}$ бесспорно наблюдается только одна основная частота вал. кол. CH в виде интенсивной полосы, положение которой зависит от природы X. Среди других четырех возмож-

ных частот CH одна расположена очень близко к этой полосе и наблюдается в виде перегиба, другие частоты малоинтенсивны и сливаются с фоном. Большое число частот в рассматриваемой области объясняется наличием обертонов и составных тонов частот 1400—1600 $см^{-1}$. В области 600—800 $см^{-1}$ наблюдалась совокупность двух частот неплоских кол. CH 680—700 и 720—790 $см^{-1}$, положение которых существенно изменяется с природой заместителя, но почти не зависит от перехода из жидкого состояния к р-ру в CS_2. В этой области также наблюдаются частоты вал. кол. X—C_6H_5 (хлорбензол 703 $см^{-1}$, бромбензол 671 $см^{-1}$, тиофенол 699 $см^{-1}$) и частоты алифатич. групп (вал. кол. C—C и деф. кол. CH).

III. Сделана попытка объяснить положения частот *A* валентных колебаний C—H в спектрах монопроизводных бензола C_6H_5 — X. Объяснить положение частот только одной электроотрицательностью X невозможно, в то же время наличие одинаково направленных индукционного и мезомерного эффектов, смещающих электронное облако к заместителю, сопровождается значительным повышением частот (в NO_2, CN, CHO). Сопряжение и противоположный индукционный эффект смещают электронное облако к ароматич. ядру. Это приводит к понижению частот (в C_2H_5, CH_3). Рассмотрение суммарного заряда на 5 незамещ. атомах C (*S*) по молекулярным диаграммам позволило установить линейную зависимость между увеличением величины частоты и уменьшением *S* (NO_2 $S = 4,77$, $\nu = 3080$ $см^{-1}$, NH_2 $S = 5,07$; $\nu = 3040$ $см^{-1}$), т. е. непосредственное влияние на силовую постоянную C — H. Также найдена зависимость между увеличением ν и процентом мета-ориентации (при нитровании), симбатным уменьшению *S*. Исключение составляют галогенобензолы, для которых процент мета-нитропродукта равен нулю, но наблюдается рост ν от F (3049 $см^{-1}$) к Cl (3072 $см^{-1}$). Ю. Е.

64244. **Связь между строением и инфракрасными спектрами изомерных 2,4-динитрофенилгидразонов некоторых α-кетокислот. Ишервуд, Джонс** (Structure of the isomeric 2 : 4-dinitrophenylhydrazones of some alpha-keto-acids in relation to their infrared spectra. Isherwood F. A., Jones R. Lumley), Nature, 1955, **175**, № 4453, 419—421 (англ.)

Для выяснения природы стереоизомерии 2,4-динитрофенилгидразонов α-кетокислот исследованы ИК-спектры поглощения разделенных методом бумажной хроматографии стереоизомеров 2,4-динитрофенилгидразона пирувиновой (I_a, т. пл. 208° с разл, λ (макс.) (в 0,2 *M* Na_2SO_4) = 380 $м\mu$; **I***б*, т. пл. 210° с разл..

Iа Iб

λ (макс.) = 370 $м\mu$) и α-кетоглутаровой к-т (**II** *а*, т. пл, 145° с разл., λ (макс.) = 387 $м\mu$; **II** *б*, т. пл. 215° с разл., λ (макс.) = 377 $м\mu$). Положение полос C = 0 в спектрах исследованных соединений показывают, что в изомерах I_a, II_a в отличие от $I_б$ и $II_б$ имеет место образование внутримолекулярной водородной связи между CO и иминогруппой (появление полосы 1672 $см^{-1}$), на основании чего им приписывают строение I_a и $I_б$. Предложенные ф-лы строения хорошо согласуются с другими физ. хим. свойствами рассматриваемых стереоизомеров. По предварительным данным стереоизомер 2,4-динитрофенилгидразона щавелевой и уксусной к-т (III_a, λ (макс.) = 385 $м\mu$; $III_б$, λ (макс.) = 370 $м\mu$), обладающий большей подвижностью (**III***а*), имеет в соответствии с **I***а* *цис*-строение. В. А.

64245. **Инфракрасный спектр меллитовой кислоты. Колебания, связанные с группой COOH и с заместителями в бензольном ядре. Гонсалес-Санчес** (El espectro infrarrojo del ácido melítico. Vibraciones asociadas con el grupo COOH y con la sustitución bencénica. Gonzalez-Sanchez Felipe), Combustibles, 1955, 15, № 78—79, 121—125 (исп.; рез. франц., англ.)

Получен ИК-спектр меллитовой к-ты (I) в области 650—5000 $см^{-1}$. Автор считает, что I находится в состоянии димера. Полосы поглощения при 900, 1250, 1400, 1700, 2500—2700 $см^{-1}$ обусловлены группой COOH, причем полосы 900 $см^{-1}$ и 2500—2700 $см^{-1}$ обусловлены группой OH. Автор считает, что отсутствие полос поглощения для I в области 650—1000 $см^{-1}$, характерных для замещенных бензола от моно- до пента-, является доказательством того, что эти полосы обусловлены группой CH бензольного кольца. Шесть групп COOH в I смещают валентные колебания C=O в сторону больших частот аналогично электроотрицательным заместителям типа NO_2. С. С.

64246. **Инфракрасные спектры гелей металлических мыл в жидких органических веществах. Робер, Фавр** (Spectres infra-rouge des gels de savons métalliques dans les liquides organiques. Robert L., Favre J.), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 517—524 (франц.; рез. англ., нем.)

Исследованы ИК-спектры металлич. мыл (в виде гелей в гексадекане). При увеличении массы атома металла частота колебаний групп C=O (в μ) уменьшается: в уксусной к-те 5,78; в олеиновой к-те 5,82; в стеарате и рицинолеате Li 6,30—6,40; в стеаратах Ca 6,32—6,48, Cd 6,48, Ba 6,40—6,60; в пальмитате Pb 6,62; дистеарате Al 6,30. Это смещение частоты C=O достигает 77 $см^{-1}$ при переходе от Li к Pb. Одновременно наблюдается расщепление этой частоты на две компоненты с разностью частот: 25 $см^{-1}$ для Li; 39 $см^{-1}$ для Ca и 47 $см^{-1}$ для Ba. Приведены кривые поглощения вышеуказанных мыл, а также некоторых масел. Положение частот колебаний групп C=O позволяет охарактеризовать металл в мылах. Е. П.

64247. **Строение комплексов металлов по данным инфракрасных спектров поглощения. Мидзусима, Накагава** (赤外線吸収による金属錯塩構造の研究. 水島三一郎, 中川一朗), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, 10, № 3, 1—9 (япон.)

Обзор. Библ. 29 назв. М. Д.

64248. **Инфракрасные спектры поглощения и определение строения природных веществ. Наканиси** (赤外線吸収スペクトルと天然物の構造決定. 中西香爾), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1954, 8, № 12, 1—11 (япон.)

Обзор. Библ. 15 назв. М. П.

64249. **Спектры комбинационного рассеяния перекиси водорода в конденсированных фазах. I. Спектры чистой перекиси водорода и ее водных растворов. Тейлор, Кросс** (Raman spectra of hydrogen peroxide in condensed phases. I. The spectra of the pure liquid and its aqueous solutions. Taylor Robert C., Cross Paul C.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 41—44 (англ.)

Получены спектры комб. расс. чистой H_2O_2 (99,5%) при 30 и —40° и D_2O_2 (90%) при —40° и спектры их водн. р-ров. В спектре чистых в-в при —40° наблюдались три линии: 200±25; 525±25 и 2815±15 $см^{-1}$, которых нет в спектре при 30°. Дано следующее отнесение трех поляризованных линий в $см^{-1}$: ν_1 (*a*) 2472±7 (D_2O_2), 3364±8 и 3410±8 (H_2O_2 при —40° и +30°); ν_2 (*a*) 1013±5 (D_2O_2), 1400—1402 (H_2O_2); ν_3 (*a*) 880±0,5 (в H_2O_2 и D_2O_2). Линии 2038 (D_2O_2) и 2815 (H_2O_2) являются обертонами $2\nu_2$ (*A*), а линии 200±25 и 525±25 $см^{-1}$ частотами межмолекулярных колебаний. При смешивании H_2O_2 с H_2O появляются линии деф. кол. H_2O_2 и H_2O с частотами, увеличивающимися при изменении молярных соотношений от 9 : 2 до 1 : 9, от

ХИМ

1411 до 1445 *см*$^{-1}$ (H_2O_2) и от 1625 до 1640 *см*$^{-1}$ (H_2O) и вал. кол. с частотами от 3373 до 3417 *см*$^{-1}$. Авторы подтверждают данные измерений диэлектрич. постоянной, термодинамич. данные и т. п. об усилении водородной связи при добавлении перекиси водорода к воде и увеличении степени упорядоченности в р-рах. Е. П.

64250. **Спектры комбинационного рассеяния алифатических соединений с атомом хлора. II. Хлорэтены и хлорпропены. Герднг, Харинг** (Raman spectra of aliphatic chlorine compounds. II. Chloroethenes and chloropropenes. Gerding H., Haring H. G.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 8—9, 957—975 (англ.)

Продолжая исследование характеристич. частот алкилхлоридов (сообщение I, РЖХим, 1956, 53674), авторы получили спектры комб. расс. с поляризационными измерениями 2- и 3-хлорпропенов-1, 1,1-, *цис-* и *транс-*1,2-дихлорпропенов-1, *цис-* и *транс-*1,3-дихлорпропенов-1, 2,3-дихлорпропена-1, 1,1,2- и 1,1,3-трихлорпропенов-1,1,1,2,3- и *цис-* и *транс-*1, 2, 3, 3-тетрахлорпропенов-1, 1,1,2,3, 3- и 1, 2, 3, 3,3-пентахлорпропенов-1 и гексахлорпропена. Сопоставление спектров и литературных данных показало, что группа CH_3 в хлорпропенах характеризуется частотами деф. кол. 1380 ($\delta_s(CH_3)$), 1430—1450 *см*$^{-1}$ ($\delta_{as}(CH_3)$) и вал. кол. 2920—2925 (ν_s), 2960—2980 (ν_{as}) *см*$^{-1}$ Иногда наблюдается третья слабая частота 3010 *см*$^{-1}$, возможно, возникающая при нарушении симметрии C_{3v} группы CH_3. Аналогичные частоты для группы CH_2Cl расположены у 1260—1280 *см*$^{-1}$, 1430—1450, 2960—2970 и 3000—3020 *см*$^{-1}$, а в группе $CHCl_2$ только при 2990—3006 *см*$^{-1}$ и $\sim$250 ($\delta(HCCl)$), т. е. сохраняются те же значения частот, как и в насыщ. соединениях. В группе $CH=CH_2$ наблюдались частоты 1297 ($\delta(CH)$), 1415 ($\delta(CH_2)$), 3015 ($\nu_s(CH)$) и 3090 ($\nu_{as}(CH)$) *см*$^{-1}$. В $C{=}CHCl$ первая частота понижается до 1240—1260 *см*$^{-1}$, а последняя наблюдается у 3070—3090 *см*$^{-1}$. В расположении частот $C=C$ (1550—1650 *см*$^{-1}$) наблюдаются значительные смещения, вызванные влиянием Cl, в особенности если хлор присоединен к одному из атомов C в $C{=}C$. В области частот $C-C$ и $C-Cl$ можно отметить лишь частоту $\sim$400 *см*$^{-1}$, характерную для типов CCl_3 и $CCl_2=CClX$, где $M_X > M_{Cl}$. Ю. Е.

64251. **Спектры комбинационного рассеяния непредельных пятичленных циклических углеводородов. Акишин П. А., Татевский В. М., Рамбиди Н. Г., Мезенцова Н. Н., Левина Р. Я.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 660—664 (рез. англ.)

Исследованы спектры комб. расс. циклопентена, 1-метилциклопентена-1, 1-этилциклопентена-1, 1-этилциклопентена-2, 1-пропилциклопентена-1, 1-бутилциклопентена-1, метиленциклопентена и аллилциклопентена. Приведены частоты и дифференциальные интенсивности в единой объективной шкале. Отмечено постоянство интенсивности линий ряда характеристич. колебаний в спектрах непредельных 5-членных циклич. углеводородов, снижение интенсивности полосы полносимметрич. колебания насыщ. и ненасыщ. циклов при введении боковой цепи (вне зависимости от длины и строения боковой цепи) и заметное снижение общей интегральной интенсивности полосы ν_s-однозамещ. 5-членного цикла при наличии в цикле связи $C{=}C$. Наблюдаемая в спектрах алкилциклопентенов полоса при 1460—1470 *см*$^{-1}$ с постоянной интенсивностью отнесена к деф. кол. группы CH_3. Полученные данные могут быть использованы для колич. молекулярного анализа смесей углеводородов. М. П.

64252. **Конференция: инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния, структурная химия и «π-электроны». Кодзима, Сакасита, Цубомура** (赤外. ラマンスペクトル, 構造化學, π電子. 3 討論會をかえりみて.兒島邦夫, 坂下謙, 坪村宏), 化學と工業, Кагаку то коrё, Chem. and Chem. Ind., 1956, **9**, № 3, 119—122 (япон.)

Сообщение о конференции, состоявшейся в Токио 10 октября 1955 года. М. П.

64253. **Разрешение линии ν_{11} (E) аллена при 28 μ. Рао, Палик** (Resolution of ν_{11} (E) of allene at 28η. Rao K. Narahari, Palik E. D.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2112—2113 (англ.)

Впервые разрешена колебательная полоса аллена при 28 μ. На спектрограмме полосы отчетливо видно ожидавшееся из теоретич. соображений чередование в линиях Q-ветви. Центр полосы находится при 351,3 *см*$^{-1}$. Приведены таблица частот и классификация наблюденных линий полосы. Среднее расстояние между линиями составляет $1,2 \pm 0,2$ *см*$^{-1}$. При охлаждении поглощающего газа до $-80°$ не обнаружено изменений в распределении относительных интенсивностей Q-ветвей. В. Д. К.

64254. **Ядерный квадрупольный резонанс хлора в твердых растворах. Дин** (Chlorine nuclear quadrupole resonances in solid solutions. Dean C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1734—1735 (англ.)

При комнатной т-ре исследован чисто квадрупольный резонанс ядра Cl^{35} в твердых р-рах двух типов: 1) *n*-ClC_6H_4Br (**I**) и *n*-$C_6H_4Br_2$ (**II**), от 2 до 100% **I**; 2) **II** и *n*-$C_6H_4Cl_2$ (**III**), от 1 до 100% **III**. Ширина линии зависит от соотношения между числом атомов Br и Cl в р-ре. Наименьшая ширина получается тогда, когда один из галогенов содержится в большом избытке. Когда конц-ии Br и Cl становятся близкими, линия настолько расширяется, что резонанс наблюдать нельзя (напр., в чистом **I**). Автор объясняет это явление тем, что в р-ре или в чистом **I** атом Cl имеет своим соседом Cl или Br, которые, как следует из рентгеноструктурных данных, распределены случайно. Узкая линия получается тогда, когда все атомы Cl имеют соседями или только атомы Cl, или только Br. Частоты резонанса в р-рах по сравнению с чистым **III** составляли: а) 3,4% **III** в **II** — на 12 ± 3 *кгц* выше; б) 7% **I** в **II** — на $44 \pm \pm 6$ *кгц* выше; в) 10% **II** в **III** — на 6 ± 3 *кгц* выше. Сдвиг частоты вряд ли можно отнести за счет фазового перехода. Л. Ш.

64255. **Новые эффекты в ядерном квадрупольном резонансе. Дюшен, Монфис** (Nouveaux effets en résonance quadrupolaire nucléaire. Duchesne Jules, Monfils André), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 18, 1801—1803 (франц.)

Изучены смешанные кристаллы: *n*-$C_4H_6Cl_2$ (**I**) и *n*-$C_6H_4Br_2$ (**II**) с молярной конц-ией c **II**, изменявшейся в пределах 10^{-3}—$2 \cdot 10^{-2}$. При т-ре 21° наблюдался чисто квадрупольный резонанс ядра Cl^{35}. Интенсивность линии уменьшалась в несколько раз с возрастанием c; частота, с точностью до 1 *кгц*, оставалась постоянной. Ширина линии для чистого **I** равна 1,2 *кгц*, а для смеси с 1,2% **II** 3,6 *кгц*. Для **I** существуют 2 фазы. Точка перехода 32°. Частоты резонанса Cl^{35} для разных фаз различны: при 21° 34,282 *Мгц* и 34,255 *Мгц*. Это позволяет проследить за кинетикой фазового перехода. Образец **I**, охлажденный ниже т-ры перехода (до 21°), остается в нестабильном состоянии, пока внешний толчок не вызовет начала превращения. При этом появляется и возрастает по интенсивности линия, соответствующая возникающей фазе, а интенсивность первой линии убывает. Стабильное состояние достигается примерно через 20 мин. Сумма интенсивностей обеих линий не остается постоянной Л. Ш.

64256. **Об уширении линий квадрупольного резонанса за счет примесей. Дрейфус, Дотрепп** (Sur l'élargissement du aux impuretés en résonance quadru-

polaire. Dreyfus Bernard, Dautreppe Daniel), C. r. Acad. sci, 1955, **241**, № 24, 1751—1753 (франц.)

Сделана попытка теоретически объяснить наблюденное на опыте уширение линии (УЛ) квадрупольного резонанса (ЛКР) в молекулярных кристаллах, содержащих малые кол-ва примесей (см. пред. реф.). Если в кристалле *n*-$C_6H_4Cl_2$ 1% молекул заменен молекулами *n*-$C_6H_4Br_2$, ЛКР, обусловленная ядром Cl^{35}, уширяется от 2,4 до 4,7 *кгц*. Одновременно с УЛ смещается частота резонанса (ЧР) (РЖХим, 1956, 175). Эффекты УЛ и ЧР возникают при изменении т-ры и давления, что было объяснено зависимостью от т-ры и давления амплитуды θ рамановских колебаний, усредняющих градиент электрич. поля на ядрах. Предлагается аналогичное объяснение эффектам УЛ и ЧР, когда их возникновение обусловлено примесями. Принята модель плоской квадратной решетки, учитываются взаимодействия только с ближайшими соседями. Общая энергия системы: $2E = \Sigma_{ij} I_{ij} \dot{\theta}^2_{ij} + \Sigma_{ij,\,kl} V_{ij,\,kl}\, \theta_{ij}\, \theta_{kl}$, где I — момент операции молекулы; ij — ее координаты на плоскости; (V) — матрица потенциальной энергии. С помощью матрицы (V) можно учесть влияние на рамановские колебания молекул примеси. Пока $kT \gg h\nu$, $\bar{\theta}^2_{ij} = kT\,(V^{-1})_{ij,\,ij}$; с помощью этого соотношения вычислены первый момент Δ распределения θ^2, при наличии примеси с конц-ией q, и второй момент σ^2; они характеризуют соответственно смещение и уширение ЛКР. Результаты расчетов показали правильное направление смещения резонансной частоты и наличие уширения за счет примесей; учитывая грубость модели, авторы считают результаты сравнения опыта и теории достаточно хорошими. К. В.

64257. Ядерный квадрупольный резонанс *n*-дихлорбензола, облученного γ-лучами. Дюшен, Монфис, Гарсу (Nuclear quadrupole resonance of γ-irradiated *para*-dichlorobenzene. Duchesne Jules, Monfils André, Garsou Julien), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1969 (англ.)

После облучения *n*-$C_6H_4Cl_2$ при 20° γ-лучами Co^{60} наблюдалось уменьшение интенсивности линии чисто квадрупольного резонанса Cl^{35} на 25 и 37% для доз $1{,}4 \cdot 10^8$ и $2{,}7 \cdot 10^8$ рентген соответственно. Сдвига частоты не наблюдалось. В течение нескольких часов интенсивность линий восстанавливалась, что связано с распадом нестабильных образований. Облученные кристаллы имели зеленоватый цвет, который постепенно переходил в желтый при нагревании до 50°. Если считать, что продукты облучения влияют на квадрупольный резонанс так же, как примеси (РЖХим, 1956, 64255), то доля этих продуктов должна быть равна 0,001 и 0,0016 для вышеприведенных доз. Подобные опыты могут дать сведения о разрушениях, совершаемых излучением в в-ве. Л. Ш.

64258. Квадрупольный спектр $BiCl_3$. Робинсон (Quadrupole spectrum of $BiCl_3$. Robinson Hugh G.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 6, 1731—1734 (англ.)

Исследован ядерный квадрупольный резонанс Bi^{209}, Cl^{35} и Cl^{37} в поликристаллич. $BiCl_3$ при 300 и 83° К. Обнаружены четыре линии при частотах 12—20 *Мгц*, обусловленные квадрупольным резонансом Cl^{35} и Cl^{37}. Так как спины обоих изотопов Cl равны $^3/_2$, наличие двух резонансных линий для каждого изотопа свидетельствует о двух неэквивалентных положениях ядер Cl в решетке с отношением 1 : 1 или 1 : 2. Полагая параметр асимметрии поля у ядер Cl $\eta = 0$, автор находит $|eQq|_{Cl^{35}} = 38{,}310$ *Мгц* и $|eQq|_{Cl^{37}} = 30{,}196$ *Мгц*, что соответствует $\sim 65\%$ ионного характера связи BiCl. В диапазоне 25—52 *Мгц* лежат четыре резонансные линии Bi^{209} (спин $^9/_2$ с $|\Delta m| = 1$. Расчет η вблизи ядра Bi производился по ранее предложенному методу (РЖХим, 1955, 25615) путем построения отношения резонансных частот, вычисленных из векового ур-ния 5-го порядка как функции η и сравнения с эксперим. значениями. Найдено $\eta = 0{,}555$ и $|eQq|_{Bi} = 318{,}76 \pm \pm 0{,}20$ *Мгц* при 299° К и $\eta = 0{,}583$ и $|eQq|_{Bi} = 325{,}5 \pm 0{,}3$ *Мгц* при 83° К. Вследствие большой асимметрии градиента электрич. поля наблюдались также «запрещенные» переходы с $|\Delta m'| = 2$ $^1/_2 \leftrightarrow {}^5/_2$ и $^3/_2 \leftrightarrow {}^7/_2$; частота переходов с $|\Delta m'| = 2$ равна сумме частот соответствующих переходов с $|\Delta m| = 1$. Если учитывать лишь s — p-гибридизацию орбит и применить к кристаллу $BiCl_3$ расчеты, справедливые для молекул типа AB_3, то полученное значение $|eqQ|_{Bi}$ определяет 3% s-характера связывающих орбит Bi, что соответствует $\angle$ ClBiCl $= 91{,}2°$. При этом использовано значение квадрупольной связи на один p-электрон $|eQq_0|_{Bi} = 1500$ *Мгц* (РЖХим, 1954, 10108). При предположении, что в твердом теле существуют индивидуальные молекулы $BiCl_3$, можно использовать ф-лы Горди (РЖХим, 1956, 38721), что дает ионный характер σ-компоненты связи $\beta_\sigma = 0{,}53$ и долю π-характера связи $\gamma_\pi = 0{,}29$. Значительная доля π-связи и большое значение η свидетельствуют о значительном пересечении связей различных молекул $BiCl_3$ в кристалле, что подтверждается также наблюдаемым изменением η и b с т-рой. Т. Б.

64259. Повторение опытов с двумя свободными радикалами. Уэрц, Кёлш, Виво (Re examination of two free radicals. Wertz John E., Koelsch C. F., Vivo Juana L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2194 (англ.)

Измерены g-факторы и полуширины (ΔH) линий электронного парамагнитного резонанса свободных радикалов пентафенилциклопентадиенила (I) и три-*трет*-бутилфеноксила (II). В I на частоте 9000 *Мгц* $g = 2{,}0025$; для твердого состояния $\Delta H = 0{,}62$ *гс*, для насыщ. р-ра в бензоле $\Delta H = 2{,}3$ *гс*; для II $g = 2{,}0052$, $\Delta H = 7{,}7$ *гс*. Отмечено, что, по-видимому, для всех известных органич. свободных радикалов g-фактор отличается от g-фактора свободного электрона $\leqslant 1\%$. Л. Ш.

64260. Электронный спиновый резонанс семихинонов. Уэрц, Виво (Electron spin resonance of semiquinones. Wertz John E., Vivo Juana L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2441—2442 (англ.)

Семихиноны получались как окислением гидрохинонов, так и восстановлением хинонов. Наблюдался резонанс от *n*-бензосемихинона и от его хлорзамещенных: моно-, 2,3-ди- (I), три- и тетра-. Во всех в-вах имеется $n + 1$ линия сверхтонкой структуры, где n — число незамещ. протонов в кольце. Этот факт, а также отношение интенсивностей компонент сверхтонкой структуры указывает на то, что неспаренный электрон одинаково взаимодействует со всеми протонами кольца. Наличие магнитного момента у ядра Cl^{35} не влияет на спектр, так как соответствующие расщепления должны быть примерно в 10 раз меньше протонных (ширина наблюдаемых компонент сверхтонкой структуры $\sim 0{,}4$ *гс*, расстояние между соседними компонентами $\sim 2{,}4$ *гс*; для I $g = 2{,}0054$, для остальных в-в 2,0058). Наблюдался электронный резонанс фенилбензосемихинона. Спектр таков, как будто вместо фенила стоит инертная (не вызывающая сверхтонких расщеплений) группа. Это указывает на то, что неспаренный электрон локализован в пределах основного кольца. Спектры некоторых семихинонов заметно меняются со временем, видимо, из-за образования других радикалов. Л. Ш.

64261. Парамагнитный резонанс в растворах окисленного пирогаллола. Хоскинс, Лой (Paramagnetic resonance in solutions of oxidized pyrogallol. Hoskins R. H., Loy B. R.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2461—2462 (англ.)

Наблюдался электронный парамагнитный резонанс (на частоте 9000 *Мгц*) в щел., водн. и спирт. р-рах пирогаллола, подвергшихся окислению на воздухе от комнатной т-ры до —78°. Резонанс обусловлен свободными радикалами, возникающими на одной из стадий окисления. Время жизни — от нескольких минут при комнатной т-ре до нескольких дней при —78°; $g = 2{,}005 \pm 0{,}001$. Спектр состоит из двух триплетов с расстоянием *5э* и интерпретируется как сверхтонкая структура, возникающая от взаимодействия протонов кольца с неспаренным электроном. Свободный радикал, видимо, типа семихинона. В этом случае протон в положении 5 создает дублет, а эквивалентные протоны 4 и 6 расщепят каждую из линий в триплет. Соотношение интенсивностей должно быть (1, 2, 1) (1, 2,1), что и наблюдается на опыте. Л. Ш.

64262. Парамагнитный резонанс в слабых полях. Беккер (Paramagnetic resonance at low fields. Becker Stewart), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1681—1683 (англ.)

Изучен резонанс на частотах порядка 1 *Мгц* при напряженностях постоянного поля H от 0,24 до 35 *гс* в свободных радикалах дифенилпикрилгидразила (I) и вурстеровском синем при комнатной т-ре. При понижении частоты кривая поглощения становилась несимметричной (возрастало поглощение при $H = 0$), и ниже 1,3 *Мгц* максимум исчезал. Этот результат согласуется с ранее опубликованными расчетами (РЖХим, 1955, 9043). В поле 35 *гс* исследовалась зависимость 2-го и 4-го моментов кривой поглощения от конц-ии C р-ра I в бензоле. C изменялась от 0,3 до 0,04 M. Второй момент M_2 не зависит от c и совпадает с M_2 в кристаллич. I, M_4 в р-ре больше, чем в кристалле, и возрастает с разбавлением. Л. Ш.

64263. Парамагнитный резонанс свободных радикалов. Пейк, Уэйсман, Таунсенд (Paramagnetic resonance of free radicals. Pake G. E., Weissmann S. I., Townsend J.), Disc. Faraday Soc., 1955, № 19, 147—158, Discuss. 173—186 (англ.)

Обзорный доклад. М. Д.

64264. Парамагнетизм группы актинидов. Блини (Paramagnetism of the actinide group. Bleaney B.), Disc. Faraday Soc., 1955, № 19, 112—118; Discuss. 173—186 (англ.)

Результаты измерений магнитной восприимчивости солей ионов группы железа (I) и солей ионов редкоземельных элементов (II) показывают, что в I парамагнетизм чисто спиновый, во II парамагнетизм такой же, как в свободных атомах. В солях ионов элементов из группы актинидов (III) парамагнетизм близок к чисто спиновому, пока число магнитных электронов (МЭ) равно 1 или 2, и близок к вычисленному для свободных атомов, когда число МЭ больше двух. Так, квадрат эффективного момента p^2 иона $(NpO_2)^{2+}$ (1 МЭ) равен из опыта 3,4, а вычисленный по ф-ле для чисто спинового момента $p^2 = 4S(S+1) = 3$, вычисленный для свободного атома $p^2 = g^2 J(J+1) = 6{,}4$; эти же величины для иона U^{3+} (3 МЭ) в р-ре равны 9,9; 15; 13,1. Эти факты можно объяснить, допустив, что 1 или 2 МЭ находятся в d-состояниях и поэтому магнитные свойства ионов аналогичны магнитным свойствам I; МЭ сверх 2 находятся в f-состояниях, и их свойства аналогичны свойствам II (Dawson, Nucleonics, 1952, 10, 35). Однако можно дать хорошее объяснение магнитных свойств III с числом МЭ не более двух, считая, что все МЭ находятся в f-состояниях (Seaborg, Nucleonics, 1949, 5, 16). Актиниды образуют весьма стойкие ионы типа $(UO_2)^{2+}$ с ковалентной связью. Атом U имеет электронную конфигурацию $5f\,6d\,7s^2$ и образует σ-связь с гибридной sp-орбитой атомов кислорода. Однако орбита, создающая σ-связь, может быть образована лишь состояниями $5f$ и $6d$ иона U^{2+}; поэтому после образования σ-связи с сильным перекрыванием орбит в незаполненной оболочке не остается МЭ; поэтому ион $(UO_2)^{2+}$ не обладает парамагнетизмом. Аналогичное объяснение дается для ионов $(NpO_2)^{2+}$ и $(PuO_2)^{2+}$. Ион $(NpO_2)^{2+}$ после образования σ-связи имеет $5f$-электрон, находящийся в состоянии с орбитальным числом ± 3; состояние $l_z = \pm 3$, $s = \pm 1/2$ (четырехкратное вырождение) при учете спин-орбитальной связи расщепляется на 2 дублета; нижним оказывается дублет $j_z = l_z + s_z = \pm 7/2$; он расщепляется в магнитном поле с g-фактором $g_{\parallel} = 4$; $g_{\perp} = 0$. Следовательно, $p^2 = s(s+1)(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2)/3 = 4$; из опыта найдено значение 3,4. Ион $(PuO_2)^{2+}$ после образования связей с атомами кислорода имеет два МЭ; они могут занять или состояние с $l_z = \pm(3;\ 2)$, тогда $p^2 = 9$, $g_{\parallel} = 6$, $g_{\perp} = 0$; или состояния с $l_z = 3, -3$, тогда $p^2 = 8$. Опыт дает значение 8. Измерения резонансного парамагнитного поглощения (РПП) на ионах $(PuO_2)^{2+}$ (РЖХим, 1955, 5184) близко подтверждают значение g-фактора, полученного из измерений восприимчивости; наблюдена также сверхтонкая структура этих линий (РЖХим, 1955, 45206). На ионах $(NpO_2)^{2+}$ наблюдена интенсивная сверхтонкой структуры линий РПП (РЖХим, 1955, 18165). Оставшееся расхождение между измеренными и вычисленными значениями g-фактора объясняются перекрыванием волновых функций МЭ и электронов соседних атомов, что уменьшает величину орбитального момента (РЖХим, 1956, 49884). Благодаря этому g-фактор вычисляется по ф-ле $g_{\parallel} = 2(kL_z + 2S_z)$, где $k < 1$ и равно 0,90 для $(NpO_2)^{2+}$ и 0,93 для $(PuO_2)^{2+}$. Линия РПП наблюдена также в порошках UF_4 и UF_3 (РЖХим, 1955, 15770); наблюденные значения g-фактора можно, по-видимому, объяснить только исходя из конфигурации $5f^3$ (РЖХим, 1955, 54448). К. В.

64265. Магнитная восприимчивость комплексов Co^{II}—Co^{III}. Камби (Suscettività magnetica dei complessi Co^{II}—Co^{III}. Cambi Livio), Atti Accad. naz. Lincei. Rend Cl. sci. fis., mat. e natur., 1955, **18**, № 6, 581—583 (итал.).

Показано, что в $\{[R_2Co^{III}(OH)_2]_2\,Co^{II}\,2H_2O\}\cdot(SO_4)_2$, где R — этилендиамин, $[(R_2Co^{III}Br_2)_2Co^{II}]\cdot 6C_2H_5OH$ и $(R_4CO^{III})_2\,Co^{II}(OH)_4$, где R — α-монофенилглиоксим, Co^{III} — диамагнитен, Co^{II} — парамагнитен и его эффективный момент в магнетонах Бора совпадает с Co^{II} в $(NH_4)_2SO_4\cdot CoSO_4\cdot 6H_2O$. Пониженный эффективный момент Co^{II} в $(R_4Co^{III})_2\,Co^{II}$ и $(R_2Co^{II})\cdot H_2O$, где R — бензтриазол и $(R_3Co^{II})\,Cl_2$, где R — этилендиамин, объясняется полимеризацией. С. С.

64266. Магнитные свойства хлорида никеля. Вепршек-Шишка (Magnetické vlastnosti chloridu nikelnatého. Vepřek-Šiška J.), Chem. listy, 1955, 49, № 11, 1721—1723 (чеш.)

Ранее (РЖХим, 1955, 48313) было показано, что восприимчивость ψ иона Ni^{2+} в р-ре $Ni(ClO_4)_2$ зависит от конц-ии р-ра и от его возраста. Исследовалось влияние этих же факторов на магнитные свойства Ni^{2+} в нейтр., кислых и щел. р-рах $NiCl_2$. Установлено, что ψ водн. р-ра $NiCl_2$ практически не зависит от конц-ии и возраста р-ра; эта же независимость имеет место и в кислых р-рах с невысокой конц-ией HCl. Автор считает, что нейтр. и слабокислые р-ры $NiCl_2$ могут быть использо-

ваны в качестве в-в для калибровки при исследовании парамагнитных в-в. При повышении конц-ии HCl величина χ уменьшается, что, по-видимому, связано с образованием комплексных ионов, содержащих Ni и Cl. В щел. р-рах $NiCl_2$ величина χ зависит от конц-ии и возраста р-ра; автор объясняет это образованием основных ионов никеля. Vlastimil Růžička

64267. **Отличие в инкрементах магнитной восприимчивости при замещении в кольце и в боковой цепи.** **Ф р е н ч** (Differences in magnetic susceptibility increment in closed-ring and side-chain substitution. F r e n c h C. M.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 12, 1320—1324; исправления см. 1955, **51**, № 2 (англ.)

Измерены диамагнитные восприимчивости ($-\chi_M \cdot 10^6$) толуола 65,54; этилбензола 77,26; анилина 62,95; бензиламина 75,26; бензонитрила 65,19; фенилацетонитрила 76,87; хлорбензола 69,97; бензилхлорида 81,98; ацетофенона 72,65; бензилметилкетона 83,21; бензальдегида 60,78; фенилацетальдегида 72,54; бензойной к-ты 70,28; фенилуксусной к-ты 82,72; фенола 60,21; бензилового спирта 71,83. Из полученных данных вычислен диамагнитный инкремент группы CH_2 и установлено, что величина этого инкремента зависит от близости заместителя к кольцу. В ряде случаев взаимодействие между заместителем и кольцом приводит к аномальной величине инкремента CH_2 (амины, хлорпроизводные, к-ты). Предложен эмпирич. метод оценки χ_M, основанный на аддитивности восприимчивостей различных связей в молекуле и на учете членов, описывающих взаимодействие между отдельными группами. Л. Б.

64268. **Диамагнитная восприимчивость некоторых оксимов и эфиров оксимов.** **Ф р е н ч, Г а р р и с о н** (The diamagnetic susceptibilities of some oximes and oxime ethers. F r e n c h C. M., H a r r i s o n D.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3513—3517 (англ.)

Методом Гуи измерены молекулярные магнитные восприимчивости ($\chi_M \cdot 10^6$): ацетоксима 44,42; этилметилкетоксима 57,32; диэтилкетоксима 68,31; ацетофеноноксима 79,90; циклогексаноноксима 71,52; О-метилового эфира ацетоксима 54,87; О-метилового эфира ацетофеноноксима 92,31; О-метилового эфира циклогексаноноксима 82,96; О-бензилового эфира ацетоксима 104,89, и повторены измерения $-\chi_M$ для некоторых других кетонов и оксимов. Полученные данные не совпадают с рассчитанными по методу Паскаля с поправочными членами для оксимов. Расчет по предложенному ранее методу (РЖХим, 1956, 35041 также не дал удовлетворительных результатов. Константа β, характеризующая взаимодействие связей, меняется от 5,45 (оксим ацетофенона) до 9,75 (этилметилкетоксим). Указано, что аналогичные расхождения наблюдаются и у других в-в, у которых замещающие группы присоединены к атомам, находящимся с обоих концов двойной связи. Величина инкремента молярной восприимчивости при переходе $>C=O \rightarrow >C=NOH$ зависит от природы остатка молекулы. М. Л.

64269. **Измерения плотности при оценке дипольных моментов с помощью рефрактометрического метода.** **К а з а д в а л ь** (Les mesures de densité dans l'évaluation des moments dipolaires par la méthode réfractométrique. C a s a d e v a l l A n d r é), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 22, 2147—2149 (франц.)

Автор рассматривает молярную поляризацию растворенного в-ва в терминах парц. молярных величин: $(\bar{p}_2)_0 = (dp'/d\sigma_2)_0$, где $p' = [(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)]\, v^1$ (для полной поляризации) или $p' = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]\, v'$ (для электронной поляризации), $v' = (1 + \sigma_2)/d$, σ_2 — отношение масс растворенного в-ва и р-рителя. Для ориентационной поляризации после дифференцирования p' по σ_2 и перехода к пределу $\sigma_2 = 0$ получается $(\bar{P}_{2op})_0 = M_2 [3(\varepsilon_1 - n_1^2)^2 / (\varepsilon_1 + 2)(n_1^2 + 2)(dv'/d\sigma_2)_0 + 3v_1' / (\varepsilon_1 + 2)^2 \cdot (d\varepsilon/d\sigma_2)_0 - 6n_1 v_1 / (n_1^2 + 2)^2 (dn/d\sigma_2)_0] = M_2 [b(\bar{v}_2)_0 + a(d\varepsilon/d\sigma_2)_0 - c(dn/d\sigma_2)_0]$, где $(\bar{v}_2)_0$ — парц. уд. объем растворенного в-ва в бесконечно разб. р-ре. Значение v_1, уд объема р-рителя, может быть определено с ошибкой $< 1 \cdot 10^{-4}$, которая вносит и в μ ошибку $\sim 1 \cdot 10^{-3} D$. Ошибка в μ составляет $d\mu = 2{,}5 \cdot 10^{-2} M_2 (\mu b d (v_2)_0)$. Для того, чтобы эта ошибка не превосходила $5 \cdot 10^{-3} D$, ошибка в $(\bar{v}_2)_0$ не должна превосходить $43\,\mu / M_2$ в бензоле и $6{,}25\,\mu / M_2$ в диоксане. Для большего числа в-в $\Delta v'/\sigma_2$ не зависит от р-рителя, конц-ии р-ра (до $\sigma_2 = 0{,}1$) и совпадает с уд. объемом чистого в-ва, так что $(\bar{v}_2)_0$, можно заменить на V_2 или $\Delta V^1/\sigma_2$, что сильно облегчает измерения, а $d\mu$ не превысит 0,01 D. Большой точности измерений v_2 также не требуется. М. Д.

64270. **Дипольные моменты полигалоциклогексанов. II. Вычисленные значения для тетрахлор-, гексахлор-, и гептахлорциклогексанов. С и м о д з а в а. III. С и м о д з а в а, М о р и н о, Р и м ш н е й д е р** (The dipole moment of the polyhalocyclohexanes. II. The calculated values of tetrachloro, hexachloro-, and heptachlorocyclohexanes. S h i m o z a w a T a k a s h i. III. S i m o z a w a T a k a s h i, M o r i n o Y o n z o, R i e m s c h n e i d e r R a n d o l p h), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 6, 389—392; 393—396 (англ.)

II. Вычислены дипольные моменты возможных изомеров тетрахлор-(I), гексахлор-(II) и гептахлорциклогексана (III). При этом авторы исходят из установленного факта, что циклогексановое кольцо имеет при обычных условиях креслообразную конфигурацию. Атомы, присоединенные к каждому из атомов углерода в кольце, могут находиться в *A*-положении (параллельно молекулярной оси) и *Э*-положении (под тетраэдрич. углом к ней). Простое правило векторного сложения недостаточно для суждения о конфигурации молекулы (сообщение I, РЖХим, 1955, 28509). Расчет производился с помощью эмпирич. правила Морино и Миягава (РЖХим, 1956, 60814), при котором рассматриваются моменты, индуцируемые моментами связей. Вычислены значения μ для 31 устойчивых конфигураций **I**, 55 конфигураций **II**, и 38 конфигураций **III** и для такого же числа изомеров с инвертированными циклогексановыми кольцами, которые менее устойчивы вследствие стерич. отталкивания.

III. Из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности найдены по ур-нию Хальверстадта — Кумлера дипольные моменты (μ в D) при 25° гексахлорциклогексана (**IV**), т. пл. 109°, $\mu = 0{,}65$, 1,1,2,4,4,5-гексахлорциклогексана (**V**), т. пл. 146°, $\mu = 0{,}46$, гептахлорциклогексана (**VI**), т. пл. 119°, $\mu = 0{,}69$, тетрахлорциклогексана (**VII**), т. пл. 109°, $\mu = 3{,}19$, додекахлорциклогексана (**VIII**), т. пл. 285°, $\mu = 0{,}28$ и γ-тетрахлордибромциклогексана (**IX**), т. пл. 123°, $\mu = 2{,}66$. Сравнение с теоретически вычисленными значениями дипольных моментов различных изомерных полигаллоциклогексанов показывает, что **IV** (получен из α-1,2,4,5-тетрахлорциклогексана) имеет конфигурацию 1*ЭA*2*Э*4*AЭ*5*Э* **V** 1*ЭA*2*Э*4*ЭA*5*Э*, **VI** (получен хлорированием **IV** и α-1, 2, 4, 5-тетрахлорциклогексана, т. пл. 174°) 1*ЭA*2*ЭA*4*ЭA*5*Э*, **VII** (получен частичным хлорированием циклогексана) однозначно не идентифицируется, может состоять из смеси изомеров, **VIII** должен иметь нулевой дипольный момент, **IX** должен иметь конфигурацию γ-типа 1*A*2*A*3*A*4*Э*5*Э*6*Э*. А. З.

64271. **Определение диэлектрической проницаемости и потерь методом свободной волны. III. Измерение**

алифатических спиртов при длине волны 1,38 *см*. Окабаяси (Determination of dielectric constant and loss factor by free wave method. III. Measurement on aliphatic alcohols at the wavelength of 1.38 cm. Okabayashi Hideo), Bull. Chem. Soc., Japan, 1955, **28**, № 5, 312—317 (англ.).

Определены действительная (ε') и мнимая (ε'') части комплексной диэлектрич. проницаемости метилового (**I**), этилового (**II**), *н*-бутилового (**III**), изобутилового (**IV**) и *трет*-бутилового (**V**) спиртов с помощью метода свободной волны, разработанного ранее (Yasumi. M., Bull. Chem. Soc. Japan, 1951, **24**, 53) при длине волны 1,38 *см*. Экспериментально найденная кривая зависимости R от d/λ, где R^2 — коэфф. отражения, λ — длина волны, d — толщина слоя жидкости, сравнивается с теоретически вычисленными кривыми при различных значениях n и k. Определив так параметры n и k, находят $\varepsilon' = n^2 - k^2$ и $\varepsilon'' = 2nk$. Найденные значения ε' и ε'' для **I** соответственно равны 6,79 и 4,24 при 9°; **II** 4,25 и 1,42 при 8°; **III** 2,93 и 0,57 при 18°; **IV** 2,86 и 0,54 при 23°; **V** 2,82 и 0,45 при 26°. А. З.

64272. О приближенном одночленном дисперсионном уравнении для видимой и ультрафиолетовой области. Кордес (Über eine eingliedrige Näherungsform der Dispersionsgleichung für den sichtbaren und ultravioletten Wellenbereich Kordes Ernst), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 3, 52 (нем.)

В отличие от использованных ранее ур-ний с двумя членами, для оптически изотропных в-в предложено ур-ние $(n^2-1)^2/(n_\infty^2-1)^2 = \nu_1^2/(\nu_1^2-\nu^2)$ (1), где n_∞ и ν_1 — константы. Оно подтверждается для газов, жидкостей, стекол и кристаллов в видимой и УФ-области вплоть до первой полосы поглощения, которой обычно соответствует ν_1. Проведено сопоставление $(n^2-1)/(n^2+2)$, измеренного для KCl для λ 197—656 *мμ* и рассчитанного по (1) и по ур-нию, содержащему 4 константы (2). Показано, что расчет по (1) дает лучшее приближение, чем по (2). С. С.

64273. Структура мономера муравьиной кислоты. Карл, Карл (Structure of the monomer of formic acid. Karle I. L., Karle J.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 1, 43—45 (англ.)

Секторным методом проведено электронографич. исследование мономера HCOOH (**I**) в газообразном состоянии. На кривой радиального распределения обнаружены 2 сложных пика, удовлетворительно разрешаемые на пики, относимые к связям C=O 1,23, C—O 1,36, O—H 0,97 и C—H 1,09 A, и пик, относимый к связи O—O 2,27 A. Теоретич. кривые интенсивности рассчитаны в предположении *цис*-положения атома H в группе OH. На основе сопоставления визуальных и теоретич. кривых интенсивностей получены следующие значения межатомных расстояний: C=O 1,23±0,01; C—O 1,36±0,01; O—O 2,27±0,005; O—H 0,97±0,05; C—H 1,09 A (предположено), ∠OCO = 122,4°±1° На основе этих расстояний вычислены главные моменты инерции молекулы **I** $I_A = 81{,}61\cdot10^{-40}$; $I_B = 70{,}11\cdot10^{-40}$; $I_C = 11{,}50\cdot10^{-40}$ *г см*² в хорошем согласии с данными микроволновых спектров. С. С.

64274. Гипотеза о ковалентной связи, подтвержденная рентгеновской спектроскопией. Пальма-Витторелли, Пальма, Палумбо, Сантанджело, Сгарлата (Una ipotesi di legame covalente confermata dalla spettroscopia a raggi X. Palma Vittorelli Maria Beatrice, Palma Massimo Ugo, Palumbo Donato, Santangelo Mariano, Sgarlata Francesco), Ricerca scient., 1955, **25**, № 9, 2665—2666 (итал.)

Рентгеноскопически исследован сульфат ванадия. Найдено, что ближайший атом кислорода отстоит от атома V на 1,75 A. Так как сумма ионных радиусов O и V равна 2,03 A, а сумма атомных радиусов 1,94 A, следует предположить существование двойной ковалентной связи между O и V, постулированной ранее на основе парамагнитного резонанса для объяснения понижения энергии взаимодействия спин — орбита по сравнению с ординарной связью. Е. Н.

64275. Эмпирические междуатомные потенциалы и внутреннее вращение. III. О галоидопроизводных углеводородов. Миягава (分子内部廻轉と經驗的原子間ポテンシアル. 第 3 報. 炭化水素ハロゲン誘導體について. 宮川一郎), 日本化學雑誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 11, 1177—1180 (япон.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 35062), рассчитаны углы φ, соответствующие поворотным изомерам и разности энергий ΔE между повернутыми и наиболее устойчивыми изомерами для ряда галоидозамещенных углеводородов. Результаты (первая цифра — углы, соответствующие повернутым изомерам; вторая ΔE в *ккал/моль*; в скобках приведены эксперим. значения): $H_2ClC-CClH_2$ 112 (109), 1,10 (1,10); $H_2ClC-CClHCH_3$ 115, 0,87 (1,0); 245, 1,35; $H_2ClC-CCl(CH_3)_2$ 120; 0,95 (0,90); $(CH_3)_2ClC-CCl(CH_3)_2$ 120, 1,32 (1,3); $HCl_2C-CClH_2$ 128 (130). 1,49 (≥2,4); $CH_3Cl_2C-CClH_2$ 120, 0,77 (2,0); $HCl_2C-CCl(CH_3)_2$ 120, 0,74 (≥1,5); HCl_2C-CCl_2H 118, 0,29 (O); $CH_3Cl_2C-CCl_2H$ 120, 0,63 (0,4); $CH_3Cl_2C-CCl_2CH_3$ 120, 1,18; $H_2BrC-CBrH_2$ 108, 1,39 (1,54); $H_2BrC-CBrHCH_3$ 110, 1,00 (1,25); 242, 1,75; $H_2BrC-CBr(CH_3)_2$ 118, 1,16 (1,1); $(CH_3)_2BrC-CBr(CH_3)_2$ 118, 1,63 (1,6); $HBr_2C-CBrH_2$ 135, 2,01 (≥1,5); HBr_2C-CBr_2H 114, 0,11 (O∼—∞); $CH_3Br_2C-CBr_2CH_3$ 120, 1,88; $H_2ClC-CBrH_2$ 110, 1,26 (1,4); $H_2ClC-CCH_3H_2$ 114, 0,50—0,45 (O); $H_2ClC-CH(CH_3)_2$ 124, 0,69; $H_2CH_3C-CCH_3H_2$ 114, 0,58 (0,77); $H(CH_3)_2C-CCH_3H_2$ 127, 0,70 (O∼∞); $H(CH_3)_2C-C(CH_3)_2H$ 120, 0,05 (O). Наиболее устойчивому поворотному изомеру соответствует угол $\varphi = 0°$ (отсчитываемый от *транс*-положения) во всех случаях, за исключением $H_2ClC-CClHCH_3$ и $H_2BrC-CBrHCH_3$, где $\varphi = 10°$. При вычислении ΔE учитывалось стерич. отталкивание атомов (методом, описанным в цитир. работе) и электростатич. диполь-дипольное взаимодействие связей C — Cl и C — Br, дипольные моменты которых принимались равными соответственно 1,86 и 1,79 D. При рассмотрении электростатич. взаимодействия учитывался индукционный эффект. Обсуждается сравнительная роль различных причин торможения и критикуется высказанная в работе (Lassettre E. N., Deans L. B., J. Chem. Phys., 1947, **17**, 317) точка зрения, согласно которой тормозящий потенциал обусловлен электростатич. квадруполь-квадрупольным взаимодействием. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 60813. О. П.

64276. Исправление к статье: Баркхард, Эрвин «Решение волнового уравнения внутреннего вращения двух полностью асимметрических молекул» (Errata. Burkhard Donald G., Irvin John C.), J. Chem. Phys., 1955, № 12, 2469 (англ.)

К РЖХим, 1956, 24866.

64277. Водородная связь. Анджелеску (Legătura de hidrogen. Angelescu E.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1956, **10**, № 1, 5—35 (рум.)

Обзор. Библ. 58 назв. М. Д.

64278. Изменения свободных энергий и теплоты образования комплексов JCl с полиалкилбензолами. Огимати, Андрюс, Кифер (The free energies and heats of formation of the polyalkylbenzene-iodine monochloride complexes. Ogimachi N.,

XUM

Andrews L. J., Keefer R. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4202—4206 (англ.)

Спектрофотометрическим методом, описанным ранее (Andrews L. J. and Keefer R. M., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4500), определены в р-рах CCl_4 максимумы поглощения и коэфф. экстинкции и вычислены константы равновесия K_C при 25° для комплексов JCl (I) с *n*-ди-*трет*-бутилбензолом (II) 1-41; *м*-диэтилбензолом (III) 1,46; *n*-ксилолом (IV) 1,85, 1,3,5-три-*трет*-бутилбензолом (V) 0,88, 1,2,4-триэтилбензолом (VI) 2,36, 1,2,4-триметилбензолом (VII) 2,82, 1,2,3-триметилбензолом (VIII) 3,01, 1, 3, 5-триэтилбензолом (IX) 3,28, мезитиленом (X) 3,70, 1,2,4,5-тетраэтилбензолом (XI) 3,09, 1,2,3,5-тетраэтилбензолом (XII) 3,26, 1, 2, 3, 4-тетраметил-бензолом (XIII) 3,99, 1,2,3,5-тетраметилбензолом (XIV) 5,60, гексаэтилбензолом (XV) 1,55, гексаметилбензолом (XVI) 13,2; *n*-хлортолуолом (XVII) 0,32 *м*-хлортолуолом (XVIII) 0,24 и с *n*-метокситолуолом (XIX) 5,19. При обсуждении полученных данных авторами принято, что в отсутствие стерич. затруднений изменение свободной энергии при взаимодействии I с полиалкилбензолами может служить мерой электронного влияния алкильных заместителей на донорную способность алкилбензолов. В случае любого числа замещающих метильных групп и менее пяти этильных групп в бензоле стерич. затруднений не наблюдается. Но в случае *трет*-бутильных групп стерич. затруднения имеют место уже при трех и более заместителях. Вычислены теплоты образования — $(\Delta H)_N$ *ккал* в интервале т-р 1,6—25° (первая цифра) и 25—45,8° (вторая цифра), — $(\Delta F)_N$ при 25° и — $(\Delta S)_N$ при 25° (четвертая цифра) для комплексов I с XVII 1,67, 1,75, 0,75, 3,22; с IV 3,60, 3,82, 1,76, 6,55; с VI 4,22, 4,46, 1,91, 8,15; с X 4,75, 4,68, 2,16, 8,60; с XVI 5,25, 5,39, 2,91, 8,09; с XV 3,59, 3,35, 1,71, 5,91. Выяснено, что — $(\Delta H)_N$ для образующихся комплексов находятся в линейной зависимости от — $(\Delta F)_N$ и $(\Delta S)_N$, так же как в случае взаимодействия иода с полиалкилбензолами. В. К.

64279. **Клатратные соединения.** **Крамер** (Einschlußverbindungen. Cramer Friedrich), Angew. Chem., 1956, **68**, № 3, 115—120 (нем.)

Обзор. Библ. 63 назв. А. З.

64280 Д. **1. Инфракрасные спектры газообразных и твердых галогенцианов. 2. Получение, свойства и строение гексафторазометана.** **Фрейтаг** (1. The infrared spectra of the gaseous and solid cyanogen halides. 2. Preparation, properties and structure of hexafluoroazomethane. Freitag Walter Otto. Doct. diss. Univ. Pennsylvania, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 718—719 (англ.)

Колебат. уровни HalCN хорошо интерпретируются ф-лой для трехатомных линейных молекул. Исследованы ИК-спектры газообразных ClCN и BrCN при комнатной т-ре и твердых пленок ClCN, BrCN и JCN при т-ре жидкого воздуха в области 3200—320 *см*$^{-1}$. Интегралы дипольных моментов в ClCN и, возможно, в BrCN имеют противоположные знаки в случае вал. колебаний (ν_1) или деф. колебаний ($2\nu_1$) связи Hal—C. В спектрах твердых в-в идентифицированы полосы, соответствующие изотопным образцам с C^{13} и N^{15}. Отмечена температурная зависимость для спектра JCN, которая может указывать на фазовые переходы в этом соединении. Гексафторазометан (I) получен р-цией ClCN с AgF_2 при 80°. Измерен ИК-спектр I в газообразном и твердом состояниях в области 3200—450 *см*$^{-1}$ при комнатной т-ре. Из измерений для давления пара найдена постоянная Трутона 18 энтр. ед. и скрытая теплота испарения 4540 *кал*. Данные спектра указывают на *транс*-форму I. М. П.

64281 Д. **Получение и парамагнитное резонансное поглощение некоторых органических бирадикалов.** **Слон** (The preparation and paramagnetic resonance absorption of certain organic biradicals. Sloan Gilbert Jacob. Doct. diss., Univ., Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2019—2020 (англ.)

Получены $XC_6H_4(CH_2)_n C_6H_4X$ с $X = C \equiv N$, $COOCH_3$, COC_6H_5, $n = 0,1,2,3,4$, и изучено их превращение в $(Ar)_2$ $CXC_6H_4CXAr_2$, $ArAr'CXC_6H_4(CH_2)_n C_6H_4CArAr'$ и $Ar_2CXC_6H_4OC_6H_4CXAr_2$, Ar, $Ar' — C_6H_5$, $\alpha = C_{10}H_7$, $C_6H_5 — C_6H_4$; X — OH, Cl. Исследовано парамагнитное поглощение $Ar_2CC_6H_4CAr_2$, $ArAr'CC_6H_4(CH_2)_nC_6H_4CAr \cdot \cdot Ar'$-$Ar_2CC_6H_4OC_6H_4CAr_2$ с $Ar — C_6H_5$, $\alpha = C_{10}H_7$, $C_6H_4C_6H_4$, $n = 0,1,2,3,4$ и $(C_6H_5)_3C$ (I). Изучение сверхтонкой структуры указывает на взаимодействие неспаренных электронов с атомами H. В I число линий согласуется с взаимодействием с мета-атомами H, т. е. с повышенной электронной плотностью у мета-атомов C и неплоской структурой I. М. Д.

64282 Д. **Протонный магнитный резонанс в фенолах и замещенных бензолах.** **Батдорф** (Proton magnetic resonance in phenols and substituted benzenes. Batdorf Robert Ludwig. Doct. diss. Univ. Minnesota, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2025—2026 (англ.)

Исследованы спектры протонного магнитного резонанса 180 органич. соединений, из которых 158 являются замещ. бензолами, а 69 содержат фенольные группы OH, и найдены хим. сдвиги H в OH относительно воды. Наибольшее экранирование наблюдается у 2,6-диизопропилфенола ($\sigma = 0,2$) и наименьшее для *о*-оксиацетофенона ($\sigma = 7,1$). Исследована концентрационная зависимость наблюдаемых сдвигов для 19 бинарных систем в феноле. Полученные результаты, интерпретированные с точки зрения образования внутри- или межмолекулярных связей, показывают, что разбавление фенола бензолом или феноловыми эфирами смещает σ в положительном направлении, т. е. ведет к уменьшению образования межмолекулярных водородных связей. При разбавлении фенола циклогексаном изменения σ не наблюдается. Р-рители, являющиеся хорошими акцепторами протонов (кетон, насыщ. эфиры), смещают σ в отрицательную сторону. Низкое значение $\sigma = 5,0$ для *о*-нитрофенола, салицилового альдегида, салицилатов и о-оксиацетофенона объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи. М. П.

64283 Д. **Исследование молекулярного полиморфизма *о*-метоксибензальдегида.** **Томаш Н. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1956

См. также: Структура молекул: неорганич. 64670, 64673, 64677, 64683, 64684, 64686—64688, 64690—64692; органич. 64780, 64787, 64901; 19395Бх; по рентген. данным 64295, 64299, 64300, 64303, 64304, 64308, 64312, 64313. Энергия связей 64435, 64486, 64790. Спектры 64698, 64783, 64790, 64791, 64804, 64828, 64908, 64923, 64938, 64978, 65033, 65070, 65088, 65098, 65111, 65125, 65184. Магнитные св-ва 64451, 64674, 64675. Реакционная способность 64792, 64816. Приборы для исслед. строения молекул 65405—65413, 65415, 65420, 65426, 65428. Др. вопр. 64462, 64658; 18732Бх

КРИСТАЛЛЫ

64284. **О некоторых основных вопросах кристаллохимии и их понимании в минералогии.** **Поваренных А. С.**, Зап. Всес. минералог. о-ва, 1955, **84**, № 4, 469—492

XUM

Дана критика формально-геометрической концепции строения кристаллов и сделана попытка разработки новой энергетической теории хим. связи, ионных радиусов и координации. Э. Г.

64285. Распределение вероятности интенсивности рентгеновских лучей. VI. Влияние ошибок в интенсивности на статистические исследования. Роджерс, Стэнли, Вильсон (The probability distribution of intensities. VI. The influence of intensity errors on the statistical tests. Rogers D., Stanley E., Wilson A. J. C.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 7, 383—393 (англ.)

Исследованы три центросимметричных и одна с плоскостью симметрии статистические расчетные задачи для колич. определения чувствительности применяемого метода расчета к определению ошибок в данных по исходным интенсивностям. Рассмотрены следующие виды ошибок: 1) случайные ошибки, пропорциональные $\dot{I}$; 2) систематич. ошибки в $\dot{I}$ вида $\dot{I}_0 = k\Sigma$ $\{1 - \exp(-\dot{I}/k\Sigma)\}$, где $\Sigma = \langle I \rangle$; 3) систематич. ошибки в $\sin\theta$ и 4) ошибки, связанные с не наблюдаемыми очень слабыми отражениями. Ошибки 1 и 2 обычного порядка и не вносят существенных искажений. Ошибки 3 могут влиять на расчеты только вследствие наличия ошибок в определении $\dot{I}$ как функции $\sin^2\theta$; расчеты оказались весьма чувствительными к этим ошибкам. Ошибки 4 оказывают также заметное влияние, величина которых, однако, может быть учтена. Влияние каждой из этих ошибок на поставленные задачи не равноценно, но полученные результаты позволяют оценить верхний предел их для каждого расчета. Результаты, лежащие вне этого предела, указывают на наличие некоторой структурной особенности. Часть V см. РЖХим, 1955, 9074. В. Г.

64286. Рентгеноструктурный анализ на больших расстояниях в широко расходящемся пучке. Жмудский А. З., Наук. зап. Київськ ун-т, 1955, 13, № 8, 65—82

Анализируя величины, влияющие на дисперсию и разрешающую способность рентгеновских аппаратов, автор приходит к выводу, что дальнейшее существенное повышение линейной дисперсии и разрешающей способности можно получить только за счет увеличения расстояний кристалл — фотопленка. При исследовании поликристаллич. образцов указанные расстояния были доведены до 2000 *мм*. Максим. величина линейной дисперсии составляла 0,06 X *мм*$^{-1}$, что на два порядка выше обычно применяемой. Постоянная решетки измерена с точностью 0,00003 kX. Рентгенографирование производилось в широко расходящемся пучке. Отражающая поверхность достигала 30 *дм*^{2} (30 × 100 *см*), благодаря чему экспозиция по сравнению со съемкой при помощи коллиматора уменьшена на два — три порядка. При расстоянии 500 *мм* слабые съемки получались за 30 сек. Установлено, что при асимметрич. съемке максимум интенсивности линии смещается по сравнению с положением его при симметрич. съемке на величину, равную половине естественной ширины линии применяемого излучения. Это обстоятельство использовано для измерения естественной ширины линий Cu-K_α, которая оказалась равной 0,54 X. З. Ж.

64287. Диффракция рентгеновских лучей на изогнутых кристаллах. Боровский И. Б., Безирганян П. А., Науч. тр. Ереванск. у-та, 1955, 48, 79—91 (рез. арм.)

Рассматривается случай, когда кривизна поверхности больше кривизны атомных рядов. На основании развитой ранее кинематич. теории диффракции рентгеновских лучей на изогнутых кристаллах (РЖХим, 1955, 20625) получены выражения для волны, отраженной от кристалла, предварительно шлифованного по цилиндрич. поверхности радиуса R, а затем изогнутого по радиусу R/2 (для случаев на отражение и прохождение). Полученные выражения аналогичны таковым для случая, когда кривизна поверхности кристалла и атомных плоскостей одинакова, если в рассматриваемом случае заменить средний радиус кривизны поверхности кристалла средним радиусом кривизны атомных плоскостей. Показано, что в сравниваемых случаях интенсивности отраженной волны также одинаковы, однако для расходящегося падающего пучка лучей область сходимости лучей, отраженных различными радиальными рядами, значительно меньше. Б. Б.

64288. Расширение пучка рентгеновских лучей при прохождении через гетерогенное вещество. Ламбер, Гинье (Élargissement d'un faisceau de rayons X par traversée d'une matière hétérogène. Lambert Marianne, Guinier André), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 16, 1057—1059 (франц.)

Установлено, что интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных под малыми углами, увеличивается по мере увеличения размеров образца. Это увеличение интенсивности авторы объясняют многократным рассеянием под малыми углами. Волна, рассеянная первой частичкой, снова рассеивается второй и т. д. Это явление, мало заметное для незначительных образцов, становится преобладающим с увеличением размеров рассеивающего экрана. Г. Г.

64289. Тепловое диффузное рассеяние на порошкограммах кубических кристаллов. Хербстейн, Авербах (Temperature-diffuse scattering for powder patterns from cubic crystals. Herbstein F. H., Averbach B. L.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 12, 843—844 (англ.)

Приводится выражение для интенсивности теплового диффузного рассеяния рентгеновских лучей идеальными кристаллами, справедливое в широком интервале т-р: от 0° K до т-р выше характеристических. Следуя Уоррену (РЖХим, 1954, 33812), авторы вычисляют интенсивность теплового рассеяния в предположении равенства между собой скоростей распространения всех упругих волн в решетке. Для порошкограмм. в случае гране- и объемноцентрированной куб. решеток, графически представлен ход отношения вычисленной авторами интенсивности теплового рассеяния к интенсивности этого рассеяния, найденной в предположении независимых колебаний атомов. Авторы указывают, что предположение о равенстве скоростей всех упругих волн не оправдывается для реальных кристаллов. Р. З.

64290. Таблица дисперсионных поправок для функции атомного рассеяния рентгеновских лучей. Добен, Темплтон (A table of dispersion corrections for X-ray scattering of atoms. Dauben Carol H., Templeton David H.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 12, 841—842 (англ.)

Приведена таблица значений поправок $\Delta f'$ и $\Delta f''$ для функции атомного рассеяния $f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$ (f_0 — общеизвестная функция $\sin\theta/\lambda$), табулированная ранее (International tables for the determination of crystal structures. Berlin, Borntraeger, 1935) для всех атомов от Ca ($N = 20$) до Cm ($N = 96$) для излучений Cr-K_α, Cu-K_α и Mo-K_α. Величины $\Delta f'$ и $\Delta f''$ учитывают рассеяние внутренних электронов (K, L, M) и вычислены по ранее описанному методу (РЖХим, 1955, 39551). Е. Ш.

64291. К вопросу о структуре зон Гинье — Престона. Томан (Poznámka ke struktuře Guinierových — Prestonových zon. Toman Karel), Českosl. časop. fys., 1955, 5, № 4, 477—478 (чеш.), Чехосл. физ. ж., 1955, 5, № 4, 556—557 (англ.)

Проведено уточнение структуры зон Гинье — Престона (Guinier A., C. r. Acad. sci., 1938, **208**, 1011; Preston G. D., Proc. Roy. Soc., 1938, **A167**, 526), возникающих при естественном старении сплава Al-Cu. Эти зоны представляют собой двумерные упорядоченные структуры с повышенной конц-ией Cu. По методу Вейссенберга, с применением монохроматора, получены рентгенограммы образцов сплава Al-Cu, содержащего 5% Cu и подвергнутого естественному старению в течение одного месяца. Из анализа рентгенограмм следует, что модель структуры, в которой зона включает только одну атомную плоскость, неверна. Автор считает, что зона охватывает несколько соседних атомных плоскостей. В. С.

64292. Метод определения ориентации пластинчатых некубических монокристаллов. Н ь и в е н х ё й с. (A method for determining the orientation of plate-shaped non-cubic single crystals. N i e u w e n h u i s W. H. M.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1955, **B58**, № 5, 355—365 (англ.)

Пластинчатый монокристалл вращается в плоском расходящемся монохроматич. пучке рентгеновских лучей около оси, лежащей в плоскости пластинки, перпендикулярной к плоскости пучка. Луч, отраженный от некоторой плоскости решетки, в течение некоторого времени вращения скользит по цилиндрич. пленке, оставляя короткий след. Положение следа определяет общие индексы (*hkl*) отражающей плоскости, а его длина — ориентировку плоскости по отношению к поверхности пластинки. Из соответствующих положений кристалла выведены абс. индексы (*hkl*) каждой плоскости. На основании этого может быть определено положение кристаллографич. осей относительно плоской поверхности монокристалла и оси вращения. Ориентировка любого кристалла с плоской гранью, имеющей по меньшей мере 15 *мм* длины, может быть найдена таким путем при условии, что его дебаевские линии могут быть проиндицированы. Г. Г.

64293. Преимущественная ориентировка пластинок в порошковом образце для рентгеновского дифрактометра. М а н с о н (Preferred orientation of platelets in X-ray diffractometer powder samples. M a n s o n J a m e s E.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 10, 1254—1256 (англ.)

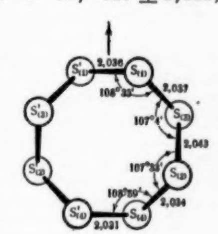
Описывается метод, предназначенный для исключения эффекта преимущественной ориентировки в случае измерения интегральной интенсивности дифракционных отражений от образца с частицами в форме пластинок. Автор предполагает, что преимущественная ориентировка является следствием давления на поверхность образца при его приготовлении и поэтому образец состоит из ориентированного поверхностного слоя и остальной массы, в которой частицы располагаются хаотично. Приняв такую модель, можно предположить, что при разбавлении образца аморфным в-вом, с небольшим коэфф. поглощения, конц-ия исследуемого в-ва в поверхностном ориентированном слое уменьшится и относительная доля интенсивности отражений от хаотично расположенных кристалликов в общей измеряемой интенсивности увеличится. Экстраполяция до нулевой конц-ии исследуемого в-ва дает возможность получения правильного значения относительной интенсивности, в котором влияние преимущественной ориентировки исключено. Сравнение расчетных величин с опытными, полученными на образцах AgJ, подтвердили правильность исходной модели и предлагаемого метода. Д. Х.

64294. О кристаллической структуре черного фосфора. Т и л ь (Zur Kristallstruktur des schwarzen Phosphors. T h i e l H.), Ann. Phys., 1956, **17**, № 2-3, 122—125 (нем.)

В результате рентгенографич. исследования черного фосфора, проведенного методом порошка, подтверждена установленная ранее (Hultgren R. и др., J. Chem. Phys., 1935, **3**, 351—355) принадлежность его к ромбич. сингонии; параметры решетки: *a* 3,31, *b* 4,38, *c* 10,50A. Приводятся значения $\sin^2\theta$ для 42 отражений, их индексы и интенсивности. Ю. П.

64295. Кристаллическая и молекулярная структура ромбической серы. Э й б р а х а м с (The crystal and molecular structure of orthorhombic sulfur. A b r a h a m s S. C.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 11, 661—671 (англ.)

Рентгенографически уточнена определенная ранее (Warren B. E., Burwell J. T., J. Chem. Phys., 1935, **3**, 6; Ventriglia U., Period. mineral., 1951, **20**, 237) кристаллич. структура ромбич. S. Для съемки использовались прецессионная камера и модифицированная эквинаклонная камера Вейссенберга (λ Mo-K_α, Ni-фильтр). Параметры решетки: *a* 10, 437 ± 0,010, *b* = 12,845±0,010, *c* 24,369±±0,010 А, ρ(изм.) 2,069, ρ(рент.) 2,085, *n* = 16, ф. гр. *Fddd*, симметрия молекулы C_2. По рентгенограммам были измерены 669 из 1046 возможных структурных факторов. На вейссенбергограммах, помимо поляризационного и кинематического, учитывался фактор вращения (Tunell G., Amer. Mineralogist, 1939, **24**, 448). Уточнение положения атомов



произведено построением двумерных синтезов Фурье, методом наименьших квадратов с использованием всех измеренных *F* и построением затем трехмерных синтезов Фурье с учетом обрыва ряда. Координаты атомов: $S_{(1)}$ 0,8554; 0,9526; 0,9516; $S_{(2)}$ 0,7844; 0,0301; 0,0763; $S_{(3)}$ 0,7069; 0,9795; 0,0040; $S_{(4)}$ 0,7862; 0,9073; 0,1290. Коэфф. достоверности *R* = 0,172. Среднее расстояние S — S в молекуле 2,037±0,005 А, средний валентный угол S — S — S 107°48′±25′, средний двугранный угол 99°16′±31′. Молекула S_8 образована двумя «квадратами» из атомов $S_{(1)}$ $S_{(2)}$ $S'_{(3)}$ $S'_{(4)}$ и $S'_{(1)}$ $S'_{(2)}$ $S_{(3)}$ $S_{(4)}$. Квадраты повернуты один относительно другого на 45°, их плоскости параллельны, расстояние между плоскостями 0,93А. Из межмолекулярных расстояний только четыре <4 А, кратчайшее из них 3,692 А между $S'_{(3)}$ и $S_{(2)}$. В соответствии со схемой, в которой «чистой» ординарной связи соответствует расстояние 2,08 А, а двукратной 1,88 А (РЖХим, 1955, 11177), указано, что найденное в S_8 расстояние 2,037 А соответствует порядку связи 1,3. Однако можно также предположить, что расстояние 2,037 А означает ординарную связь, а бо́льшие значения связи S — S — валентность <1. Приведен ряд фактов, свидетельствующих в пользу первого предположения о наличии в молекуле некоторой «ароматичности» (энергия разрыва кольца, диэдрич. угол в молекуле S_8 и полисульфидных цепочках). Сравнивая эту величину с полученной (Lu C. S., Donohue J., J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 818) электронографически (2,07±0,02), автор находит, что расхождение между ними может быть уменьшено при учете колебания молекулы вокруг ее оси, аналогично предполагаемому в бензоле (РЖХим, 1955, 51323). В. Б.

64296. О фазовом составе цементированного слоя стали. П а л а т н и к Л. С., Л ю б а р с к и й И. М., Л ю б ч е н к о А. П., Т а н а н к о И. А., Физ. металлов и металловедение, 1955, **1**, № 3, 500—505

64297. Фазовые превращения в системе медь — сурьма. Б ё т х е р, Т у н (Phasenumwandlungen im System Kupfer — Antimon. B o e t t c h e r A.,

XUM

Thun R.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1-6, 26—48 (нем.)

При помощи описанного ранее авторами (Phys. Verhandl., 1952, **3**, 115) кинематич. электронографа для непрерывной регистрации фазовых превращений на движущуюся фотопленку исследованы изменения в системе Cu—Sb (образцы получены путем одновременного испарения, Cu и Sb) в зависимости от конц-ии компонентов и от т-ры. Среди обнаруженных фаз детально описаны тетрагональная Cu_2Sb, гексагональная η-$Cu_{5,3}Sb$, гранецентрированная куб. β-фаза и δ-фаза $Cu_{4,5}Sb$, являющаяся сверхструктурой η-фазы. Дополнена известная ранее диаграмма состояния. Н. Ш.

64298. Приготовление феррита бария, его структура и магнитные свойства. Козловский, Зёловский, Разумовский (Wytwarzanie ferrytu barowego, jego struktura i własności magnetyczne. Kozłowski L., Ziołowski Z., Razumowski B.), Przegl. elektrotechn., 1955, **31**, №10-11, 610—614 (польск.)

Разработан метод приготовления феррита бария $BaO\cdot 6Fe_2O_3$ (I), как материала для постоянных магнитов. Рентгенографически определены кристаллич. структура и фазовый состав образцов с разным содержанием BaO в зависимости от т-ры и продолжительности выдержки. Для получения I исходными материалами были: Fe_2O_3, BaO, BaO_2 и $BaCO_3$. Смесь спрессовывали в виде пластинок размером 49×32×15 *мм*, и для синтеза феррита спекали в селитовых печах при 1030°. После раздробления и просеивания через сито 0,06 *мм* приготовлялись плоские брикеты 19 × 9,5 × 7 *мм* под давл. 5 и 10 *т см*$^{-2}$, которые спекались при разных т-рах. Установлена принадлежность I к гексагональной сингонии, лауэвскому классу D_{6h} с периодами ячейки: *a* 5,89, *c* 23,22A, $n = 2$. I состава 13,8 вес.%. BaO устойчив и легко образуется в области 800—1300°. При содержании BaO от 13,8 до 66 вес.% возникают новые фазы, отличные от I. Происходящий при 1250° рост зерна вызывает быстрый спад намагниченности по мере уменьшения магнитного поля. Магнитные характеристики, полученные при т-ре спекания 1130°, составляют: $B_r = 1900$ *гс*, ${}_BH_c = 1550$ *э*, (BH)(макс.)$=0,72\ 10^6$ *гс.э.* Коэрцитивная сила возрастает от 2000 *э* при комнатной т-ре до 4450 *э* при 230°, вблизи точки Кюри она падает до нуля. Увеличение плотности положительно влияет на магнитные свойства, в особенности на остаточный магнетизм. I обладает константой магнитной анизотропии ~20, превышающей константу Fe. Г. Г.

64299. Кристаллическая структура H_3NBH_3. Хьюз (The crystal structure of ammonia — borane, H_3NBH_3. Hughes Edward W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 502—503 (англ.)

Приводятся результаты рентгенографич исследования кристаллич. структуры H_3NBH_3 (I). При исследовании был использован уже имевшийся эксперим. материал — величины *d* и *I*, полученные при анализе дебаеграммы I (РЖХим, 1956, 57766). Рентгенограмма порошка I проиндицирована на основе тетрагональной ячейки с *a* 5,255, *c* 5,048 A; $n = 2$, ф. гр. *I4 mm*. Координаты атомов N и B определены методом проб: N в 2 (*a*): 00*z*, $z = 0$; B в 2 (*a*) 00*z*, $z = 0,31$. Наличие асимметричных молекул I находится в соответствии с тетрагональной симметрией структуры только в том случае, если принять, что молекулы вращаются вокруг связи B — N, т. е. вокруг *z*. Расстояние B — N в молекуле равно 1,56 A. Каждый атом B имеет в качестве ближайших соседей в других молекулах один атом N на расстоянии 3,49 A вдоль оси *c* и 4 атома N на расстояниях 3,84 A. Каждый атом N имеет в качестве ближайших соседей аналогичное расположение атомов B. Этим расположением компенсируется, по мнению автора, наличие противоположных зарядов у N и B. Ю. П.

64300. Структура H_3NBH_3. Липперт, Липском (The structure of H_3NBH_3. Lippert Ernest L., Lipscomb William N.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 503—504 (англ.)

Краткое сообщение о результатах рентгенографич. изучения кристаллич. структуры H_3NBH_3, физ.-хим. свойства которого были описаны ранее (РЖХим, 1956, 57766). Исследование проведено методом порошка; параметры решетки *a* 5,234, *c* 5,027 A; ρ (рент.) 0,74, $n = 2$, ф. гр. *I4 mm* (пироэлектрич. эффект положительный). Атомы N и B находятся в положениях 2(*a*): 00*z*; полагая $z_B - z_N = 0,32$, получено расстояние B—N = 1,6 A. Атомы H не локализованы, но были учтены при расчете структурных амплитуд в предположении их вращения около оси B — N. Авторы отмечают тесное сходство структур H_3NBH_3 и HCN (Dulmage W. J., Lipscomb W. N., Acta crystallogr., 1951, 4, 330). Ю. П.

64301. Кристаллографическое исследование фриделина. Роджерс, Томас (Étude cristallographique de la friedeline. Rogers D., Thomas D. V.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 361 (франц.)

Приводятся результаты морфологич. и рентгенографич. исследований кристаллов фриделина $C_{30}H_{50}O$. Простые формы кристаллов: {001}, {110} и {011}. Параметры решетки: *a* 6,42, *b* 13,75 *c* 28,3 A; $n = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. У. А.

64302. Лауэ-класс и пространственная группа тимола, $C_{10}H_{14}O$. Йос (Laue-Klasse und Raumgruppe von Thymol, $C_{10}H_{14}O$. Joos Peter), Z. Kristallogr., 1956, **107**, № 3, 238—239 (нем).

Проведено рентгенографич. исследование кристаллов тимола, 1-изопропил-2-окси-4-метилбензола, $C_6H_3(OH)$-$(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ методами вращения и Вейссенберга. Параметры решетки в гексагональной установке *a* 14,68, *c* 23,18 A, *c/a* 1,579; в ромбоэдрич. установке *a* 11,45, α 79°44′, ρ 1,02; $n = 6$; Лауэ-класс C_{3i}, возможные ф. гр. *R*3 или $R\overline{3}$. Полученные результаты опровергают данные о дитригональноскаленоэдрич. виде симметрии кристаллов тимола (Groth P., Ann. phys., 1868, **135**, 655; Chem. Krystallogr., 1917, 4, 686). Ю. П.

64303. Гармонический фотосумматор и его возможности. II. Структура солянокислого паратолуидина. Эллер (Le photosommateur harmonique et ses possibilités. III. Structure du chlorhydrate de paratoluidine. Eller G. von), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, **78**, № 4-6, 275—300 (франц.)

С помощью машины Эллера определена кристаллич. структура средней сложности ($CH_3C_6H_4NH_2HCl$), оценены возможности и точность, даваемые машиной. *n*-$CH_3C_6H_4NH_2HCl$ образует моноклинные кристаллы: *a* 9,07, *b* 9,33, *c* 9,86 A, β 108,7°, ρ (изм.) 1,193, $n = 4$, ф гр. $P2_1/c$. Рентгенографич. исследование проводилось на излучении Cu-K_α, получено 1300 независимых отражений F_{hkl} (при расчетах использовались только) 500 значений). Решение структуры производилось путем определения положения тяжелого атома (Cl) по диаграммам Паттерсона с последующим определением знаков F_{hkl}. При уточнении структуры использовались разностные ряды. Оптич. суммирование рядов $\rho(x0z)$ $\rho(0yz)$ и $\rho(xy0)$ (структура решена по проекциям производилось несколько раз, так как знаки F_{hkl} для первых синтезов определялись только по атому Cl. Точность определения положения атомов рассчитывалось по ф-ле Крукшанка (Cruickshank D. W. J, Acta crystallogr., 1949, 2, № 2, 65) $\sigma_{(r)}C = 0,03$, $\sigma_{(r)}N = 0,02$, $\sigma_{(r)}Cl = 0,006$ A. Координаты атомов: $C_{(0)}$ *x* 0,658, *y* 0,460, *z* 0,222; $C_{(1)}$ 0,216$_4$, 0,260, 0,003$_4$;

XUM

$C_{(2)}$ 0,348, 0,202, 0,987; $C_{(3)}$ 0,493$_6$, 0,268, 0,057; $C_{(4)}$ 0,503, 0,389, 0,143$_6$; $C_{(5)}$ 0,367, 0,448, 0,155; $C_{(6)}$ 0,222$_5$, 0,384, 0,084$_2$; N 0,065, 0,198, 0,928$_4$; Cl 0,907, 0,124, 0,156. Методом наименьших квадратов было найдено ур-ние плоскости, в которой расположены 8 атомов плоской молекулы $NC_{(0)}C_{(1)}C_{(2)}C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)}C_{(6)}$. Ср. квадр. ошибка в определении положения атомов $\sqrt{\Sigma\delta^2/8} = 0{,}013$ А. Ср. квадр. ошибка в определении длин связей $\sqrt{\Sigma\Delta^2/6} = 0{,}009$ А. В приложении даны принцип и описание номограммы для расчета тригонометрич. части $|\cos[2\pi(bx + ky + lz)]|$ (при определении знаков F_{hkl}). По мнению автора, машина с успехом может быть применена на всех стадиях структурного исследования, за исключением точного расчета F(выч.). Особенно значительны ее преимущества на первых стадиях поисков структуры (метод проб). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 65454. Т. Х.

64304. Кристаллическая структура хлоргидрата глицил-L-аланина. Трантер (Crystal structure of glycyl-L-alanine hydrochloride. Tranter T. C.), Nature, 1956, **177**, № 4497, 37—38 (англ.)

Приводятся результаты рентгенографич. исследования структуры хлоргидрата глицил-L-аланина. Структура определена с учетом изоморфизма этого соединения со структурой бромгидрата глицин-L-аланина (РЖХим, 1954, 39207). При расшифровке структуры использовались сдвоенные проекции Фурье (Bokhoven C. и др., Acta crystallogr., 1951, **4**, 275), координаты атомов уточнены методом наименьших квадратов. Молекулы глицил-L-аланина соединены через молекулу H_2O двумя водородными связями (2,77 и 2,62 А) в бесконечные спирали, сочлененные в поперечном направлении связями N — H ··· O и N — H ··· Cl. Ионы Cl^- окружены почти по тетраэдру тремя группами NH_3^+ и одним атомом N амидной группы соседней молекулы; расстояния в тетраэдре 3,23—3,36 А; все атомы NH_3-группы лежат в одной плоскости, за исключением атома O карбонилгруппы, выходящего из плоскости на 0,5 А. Ю. П.

64305. Кристаллическая структура 2-метил-4-хлорметил-5-паранитрофенилоксазола. Сообщение I. Пространственная группа и периоды решетки. Скаттурин, Дзаннетти (Struttura cristallina del 2. metil-4 clorometil-5 paranitrofenil ossazolo. Nota 1. Gruppo spaziale e costanti reticolari. Scatturin Vladimiro, Zannetti Roberto), Ricerca scient., 1956, **26**, № 2, 523—528 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Кристаллы 2-метил-4-хлорметил-5-(*n*-нитрофенил)-оксазола исследованы рентгенографич. методами Вейссенберга и прецессионным. Параметры решетки: *a* 7,34, *b* 10,12, *c* 15,80 А, β 100°15′; $n = 4$, ф. гр. $P2_1/c$. Приводятся эксперим. значения F^2_{0kl} и F^2_{h0l}; указаны также соответствующие величины B температурных факторов и коэфф. перехода к абс. шкале. Ю. П.

64306. Структура витамина B_{12}. Структура кристаллов гексакарбоновой кислоты, выделенной из витамина B_{12}, и строение молекулы витамина. Ходжкин, Пиккуэрт, Робертсон, Трублад, Просен, Уайт (Structure of vitamin B_{12}. The crystal structure of the hexacarboxylic acid derived from B_{12} and the molecular structure of the vitamin. Hodgkin Dorothy Growfoot, Pickworth Jenny, Robertson John H., Trueblood Kenneth N., Prosen Richard J., White John G.), Nature, 1955, **176**, № 4477, 325—328 (англ.)

Сообщаются результаты дальнейших рентгенографич. исследований структуры витамина B_{12} (РЖХим, 1956, 3226). Исследована гексакарбоновая к-та, выделенная из витамина B_{12}. Она содержит основную часть молекулы витамина — ядро, состоящее из четырех 5-членных циклов с атомом Co в центре. Для определения структуры гексакарбоновой к-ты использован метод тяжелого атома с рядом последовательных уточнений атомных координат. С помощью спец. счетной техники строились трехмерные ряды Фурье. Определены положения 73 атомов (C, O и N). Остались неясными лишь некоторые детали строения. Полученные результаты для строения в сочетании с рентгенографич. данными, полученными для витамина B_{12}, приводят к эмпирич. ф-ле этого витамина: $C_{63}H_{90}N_{14}O_{14}PCo$, что укладывается внутри пределов хим. ф-лы $C_{61-64}H_{84-92}N_{14}O_{13-14}PCo$. Положение и число двойных связей этой структуры остаются неопределенными. Н. А.

64307. Рентгенографическое изучение фазовых превращений буры при термической обработке. Дасгупта, Банерджи (X-ray crystallographic study of phase transformation of borax during thermal treatments. Dasgupta D. R., Banerjee B. K.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2189—2190 (англ.)

С помощью термич. и рентгенографич. анализов исследованы фазовые превращения $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ при различных т-рах. На дифференциальной кривой нагревания наблюдаются пики при 50, 75, 162 и 202,5°. Съемки образцов, дегидратированных в печи при соответствующих т-рах, показали, что выше 50° декагидрат переходит в пентагидрат. При т-рах 150 и 200° число линий на рентгенограмме уменьшается и появляются диффузные полосы аморфной фазы. При стоянии в течение нескольких дней образцы снова дают рентгенограмму пентагидрата, так что это превращение является обратимым. Картина не изменяется до 320°. При дальнейшем нагревании образуется только аморфная фаза, внезапно переходящая в кристаллич. безводн. фазу $Na_2B_4O_7$ при 675°. Линии этой фазы проиндицированы в ромбич. ячейке с периодами: *a* 6,468, *b* 8,720, *c* 11,54 А; в ячейке содержится 4 молекулы, ф. гр. $P222_1$. Е. Ш.

64308. Кристаллическая структура $Na_{2-x}V_6O_{15}$. Уодсли (The crystal structure of $Na_{2-x}V_6O_{15}$. Wadsley A. D.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 1, 695—701 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование (метод Вейссенберга, λ Mo) β-фазы системы V_2O_5 — $NaVO_3$. Зеленовато-черные кристаллы примерного состава $Na_{0,33}V_2O_5$ (I) получались при медленном охлаждении расплава смеси соответствующих кол-в $NaVO_3$ и V_2O_5. I относится к моноклинной сингонии, *a* 10,08, *b* 3,61, *c* 15,44 А. β 109,6°, ρ(изм.) 3,55, при содержании в элементарной ячейке $Na_2V_{12}O_{30}$ ρ (рент.) 3,57. При подсчете структурных амплитуд использовались атомные факторы, вычисленные в последнее время для Na и O (Viervoll H., Ögrim O., Acta crystallogr., 1949, **2**, 277) для V (РЖХим, 1955, 48367)), и температурная поправка с $B = 0{,}4$ А². Центросимметричная ф. гр. $A2/m$ выбрана из трех возможных на основании нахождения распределения интенсивности рефлексов каждой зоны. Положение атомов V определено из проекции Паттерсона вдоль оси *y* с помощью метода сдвига. Точное положение атомов определялось по ряду проекций ρ(*x*, *z*). Так как в проекции некоторые атомы кислорода перекрываются атомами V, положение атомов металла определено из проекции, построенной с использованием структурных амплитуд с $2\sin\theta/\lambda > 0{,}8$, а положение этих атомов O — с помощью дифференциального синтеза ($R = 0{,}17$). Межатомные расстояния в (А) и координация: $V_{(1)}$ — 6 O 1,56—2,32; $V_{(2)}$—6 O

XUM

1,58—2,34; $V_{(3)}$ — 5 O 1,56—2,00 и еще один атом на расстоянии 2,68; O — O 2,55—2,85; Na — 7 O 2,29—2,75; Na — Na 2,22 и 3,60. Структура состоит из двойных зигзагообразных цепей октаэдров, соединенных между собой так, что образуются слои, параллельные плоскости $y0z$. Тригональные бипирамиды соединяются между собой ребрами и образуют зигзагообразные цепи, тянущиеся вдоль оси y. Последние соединяют между собой слои октаэдров. В структуре имеются каналы (вдоль оси y), в которых помещаются атомы Na. Так как на 4 положения в элементарной ячейке приходится $(2-x)$ атомов Na, более половины всех мест в структуре остаются пустыми. Обсуждены возможные размещения этих атомов в каналах. Показано, что I структурно сходен с голландитом $Ba_{2-x}Mn_8O_{16}$ и псиломеланом $(Ba, H_2O)_2Mn_5O_{10}$. Р. О.

64309. Тройные металлические соединения в системах Co — Mn — Sn и Ni — Mn — Sn. Крипякевич, Гладышевский, Заречнюк (Потрійні металічні сполуки в системах Co — Mn — Sn i Ni — Mn — Sn. Крип'якевич П. I., Гладишевський Е. И., Заречнюк О. С.), Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1955, **34**, 98—109 (укр.; рез. русс.)

Рентгеновским и микроструктурным методами исследованы системы Co — Mn — Sn (I) и Ni — Mn — Sn (II) вблизи составов M_2MnSn, MMnSn и MMn_2Sn (M = Co, Ni). В системах I и II найдены тройные интерметаллич. фазы переменного состава, область гомогенности которых содержит состав M_2MnSn со структурой типа Cu_2MnAl. Период решетки Co_2MnSn a 5,991 kX; Ni_2MnSn a 6,045 kX. Атомы Sn образуют куб. плотнейшую упаковку, атомы Mn находятся во всех октаэдрич. пустотах, атомы Co или Ni во всех тетраэдрич. пустотах. В. Г.

64310. Эффекты в твердом растворе, структурные превращения и сегнетоэлектричество в натрий-кадмий-ниобатах. Льюис, Уайт (Solid — solution effects, structural transitions and ferroelectricity in sodium-cadmium niobates. Lewis B., White E. A. D.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 12, 849 (англ.)

Краткое сообщение о структурных и сегнетоэлектрич. свойствах (СЭС) образцов в системе $NaNbO_3$— $Cd_2Nb_2O_7$. Установлено, что $NaNbO_3$ образует твердые р-ры с $Cd_2Nb_2O_7$ до состава $6NaNbO_3 \cdot CdNb_2O_6$. Образец этого состава имеет наивысшие значения диэлектрич. постоянной и пьезоэлектрич. активности, т-ра Кюри у него наиболее низкая. $CdNb_2O_6$— ромбический, со структурой, подобной колумбиту, не обладает СЭС. Рентгенографически установлено, что уже при небольших содержаниях $CdNb_2O_6$ немного ниже т-ры Кюри, появляется новая тетрагональная фаза, которая с увеличением содержания $CdNb_2O_6$ переходит в ромбическую, обладающую СЭС. Образцы промежуточных составов между $NaNbO_3$ и $6NaNbO_3 \cdot CdNb_2O_6$ обнаруживают слабые СЭС. Для них наблюдается сосуществование 2 сверхструктур: одной — подобной сверхструктуре $NaNbO_3$, другой — подобной сверхструктуре богатых Cd образцов твердого р-ра. Авторы считают, что в пределах одного кристаллита при данной т-ре сегнето- или антисегнетоэлектрич. характер структуры зависит от локального содержания Cd. Образование же сегнето- или антисегнетоэлектрич. фаз в целом определяется не только содержанием Cd, но и температурными условиями. Г. Г.

64311. Рентгенографическое и нейтронографическое изучение сегнетоэлектрика $PbTiO_3$. Сиране, Пепинский, Фрейзер (X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric $PbTiO_3$. Shirane Gen, Pepinsky Ray, Frazer B. C.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 2, 131—140 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 42467.

64312. Диэлектрическое, рентгеновское и оптическое исследования сегнетоэлектрика $Cd_2Nb_2O_7$ и родственных соединений. Джона, Сиране, Пепинский (Dielectric, X-ray, and optical study of ferroelectric $Cd_2Nb_2O_7$ and related compounds. Jona F., Shirane G., Pepinsky R.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 903—909 (англ.)

Проведено диэлектрич., рентгенографич. и оптич. изучение монокристаллов $Cd_2Nb_2O_7$ (т. пл. 1450° C) выше и ниже точки Кюри, кристаллизующихся в пластинках, вытянутых по оси [110], с наиболее развитыми гранями {111}. Монокристаллы выращивались двумя способами: 1) из расплава с добавлением CdO; 2) при <1200° C с добавлением флюсов NaF или KF. При этом Cd частично замещается на Na (N-кристаллы) или на K (K-кристаллы), а O — на F. Параметры куб. решетки: N-кристаллы a 10,386±0,001 A, K-кристаллы a 10,384±0,001 A. Рентгеновское исследование структуры кристаллов чистого $Cd_2Nb_2O_7$ подтвердило принадлежность их к пирохлорному структурному типу (Bystroem A., Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 1944, **A18**, № 21). Методом проб получено значение координаты x атома O, равное 0,305±0,003. Фактор достоверности равен 0,06 для всех отражений и 0,11 для отражений, из которых определялась координата атома O. Проведено также рентгеновское исследование чистого $Cd_2Nb_2O_7$ и N-кристаллов при —140° C методом порошка и при —150° методом низкотемпературного рентгенгониометра, показавшее незначительное тетрагональное или ромбич. искажение куб. решетки. Предполагается смещение ионов Cd. Для диэлектрич. измерений использованы N-кристаллы, для которых найдены: т-ра Кюри 177° K; константа Кюри $1,1 \cdot 10^5$ °K. Спонтанная поляризация вдоль оси куба [111] равна 6 $\mu к/см^2$ при —180° C. Частичное замещение Cd на Pb или Ca, Nb на Ta понижает т-ру Кюри для $Cd_2Nb_2O_7$. Приведены параметры решеток $Pb_2Ta_2O_7$, $V_2Ti_2O_7$ и $Cd_2Nb_2O_7$. Авторы отмечают, что пирохлорный тип структуры соединений вида $A_2B_2O_7$ имеет место для размеров ионов A от 0,95 до 1,15A, ионов B от 0,60 до 0,70 A. Л. Ш.

64313. Кристаллическая структура хлорхромовокислого аммония. Ганиц, Мадяр (Kryštálová štruktúra chlorochrómanu amónneho Hanic F., Maďar J.). Chem. zvesti, 1956, **10**, № 2, 81—90 (словац.; рез. русс., нем.)

Проведено рентгенографич исследование кристаллич. структуры хлорхромовокислого аммония NH_4CrO_3Cl (I); при исследовании использовались методы вращения и Вейссенберга (излучение Cu-K_α). Параметры решетки a 7,77, b 7,72, c 7,96 A, β 90° 27′; $n = 4$, ф. гр. $P2_1/c$. Координаты атомов в структуре определены по синтезам $P(uv)$, $P(uw)$, $\rho(xy)$, $\rho(xz)$ и уточнены методом наименьших квадратов. Для отражения $hk0$, $h0l$, и $h0l$ $R = 0,20$ (рефлексы с F (эксп.) = 0 учитывались). Найдены координаты атомов: Cr x 0,219, y 0,131, z 0,125; Cl 0,454, 0,278, 0,135; $O_{(1)}$ 0,227, 0,023, 0,965; $O_{(2)}$ 0,209, 0,023, 0,285; $O_{(3)}$ 0,070, 0,259, 0,106; NH_4 0,792, 0,133, 0,375. Исследованием установлена изоструктурность I и $KCrO_3Cl$ (Helmholz L., Foster W. R., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4971—4974). Расстояния Cr — O в тетраэдрах $[CrO_3Cl]^-$ равны 1,52—1,53 A, что меньше соответствующих расстояний в структурах NH_4CrO_3F и $KCrO_3F$. Ю. П.

64314. Высокодисперсионное рентгенографирование и структурность спектральных линий. Жмудский О. З. (Високодисперсійне рентгенографування і структурність спектральних ліній. Жму-

д с ь к и й О. З.) Наук. зап. Київськ ун-т, 1955, 14, № 7, 93—110 (укр.; рез. русс.)

Показано, что при высоких дисперсиях (0,5—0,1 *хмм*$^{-1}$) ширина рентгеновских спектральных линий на снимке в основном определяется естественной шириной (ЕШ) их, поэтому при дефокусированной съемке проявляется внутренняя структура этих линий. При получении снимков от поверхности, значительно отклоняющейся от идеально фокусирующей, обнаружено смещение $K\alpha$ линий элементов Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, по величине равное половине ЕШ линий соответствующих излучений. Максим. величина смещения линий на снимке при больших дисперсиях доходила до 3 *мм*. При смещении линий в длинноволновую область обнаружено влияние на величину смещения естественной ассиметрии линий указанных элементов. Величина смещения на половину ЕШ свидетельствует о том, что каждая из $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$-линий состоит из двух основных компонентов, т. е. эти линии обладают структурностью.
З. Ж.

64315. **Структурные типы и плотности упаковки кристаллических структур элементов и их отношение к периодической системе. Т о м к е е в** (Lattice types and packing densities of the crystalline elements and their relation to the periodic system. T o m k e i e f f S. I.), Sci. Progr., 1956, 44, № 173, 38—52 (англ.)

Рассматриваются тип кристаллич. структур элементов и плотность упаковки атомов в структурах как периодич. функции порядкового номера. Автор использует периодич. спираль и выделяет на ней области, соответствующие 4 типам, на которые условно разделены кристаллич. структуры элементов. Подобным же образом отмечаются элементы, структуры которых характеризуются близкими величинами плотности упаковки атомов. В работе суммируются имеющиеся статистич. данные о распределении кристаллич. структур элементов и минералов по сингониям. Ю. П.

64316. **Рентгеновские порошкограммы для идентификации минералов. II. Окислы и гидроокислы. Н ё й м а н, С е л л е в о л л ь** (X-ray powder patterns for mineral identification. II. Oxides and hydroxides. N e u m a n n H e n r i c h, S e l l e v o l l M a r k v a r d A.), Avhandl. utg. Norske vid. akad. Oslo I., Mat.-naturvid. Kl., 1955, № 3, 8 p. ill. (англ.) Часть I. см. РЖХим, 1956, 60870.

64317. **Морфология и химический состав ателестита. Ф и ш е р** (Über Morphologie und chemische Zusammensetzung von Atelestit. F i s c h e r E.), Heidelberg. Beitr. Mineral. und Petrogr., 1956, 5, № 2, 113—117 (нем.)

Приведены результаты морфологич., рентгенографич. и хим. исследований музейных образцов минералов желтого и черного ателестита. На основании данных хим. анализа желтого ателестита автор приходит к ф-ле $Bi_2O(OH)AsO_4$, где AsO_4 частично замещен на PO_4; полученная ф-ла отличается от ф-л, приводимых ранее (Buss K., Z. Kristallogr., 1889, 15, 625; Winkler Cl., J. prakt. Chemie, 1874, 10, 190). При морфологич. исследовании кристаллов обнаружены 2 формы {121} и {212}, ранее не отмечавшиеся (Buss K., Z. Kristallogr., 1889, 15, 625). Параметры решетки определены методом качания: *a* 7,01, *b* 7,46, *c* 11,03A, β 70°3′30″, ρ (пикн.) 7,14; n = 4, ф. гр. $P2_1/m$. Ю. П.

64318. **Примитивная ячейка иоганнита. Д о н н е й** (The primitive cell of johannite. D o n n a y J. D. H.), Amer. Mineralogist, 1955, 40, № 11—12, 1131—1132 (англ.)

Предлагается новый способ перехода от *F*- к *P*-ячейке псевдомоноклинного минерала иоганнита $Cu(UO_2)_2(SO_4)_2(OH)_2\cdot 6H_2O$ (Peacock M. A., Z. Kristallogr., 1935, 90, 112—119). В отличие от указанного в литературе (Hurlbut C. S., Jr, Amer. Mineralogist, 1950, 35, 531—535) способа выбора осей примитивной ячейки, предложен выбор осей по Делоне (Delaunay B., Z. Kristallogr., 1933, 84, 109—149) с помощью преобразования: $\bar{1}/_2 0 \bar{1}/_2 \mid 0 \bar{1}/_2 \bar{1}/_2 \mid 001$. Параметры решетки в новой установке *a* 8,90, *b* 9,57, *c* 6,83 kX, α 110°$^1/_2$′, β 111°59′, γ 100°18′. Ю. П.

64319. **Изучение радиоактивных соединений. VIII. Уранофан и β-уранофан. Г о р м а н, Н а ф ф и л д** (Studies of radioactive compounds: VIII — Uranophane and beta-uranophane. G o r m a n D. H., N u f f i e l d E. W.), Amer. Mineralogist, 1955, 40, № 7—8, 634—645 (англ.)

На базе литературного материала и данных, полученных авторами, дана минералогич. характеристика уранофану (I) и β-уранофану (II). I встречен в форме кристаллов, массивных и порошковатых разностей; цвет от лимонно-желтого до палево-желтого; спайность совершенная по пинакоиду [100]; твердость 2—3 (по Моос'у); в порошковатых разностях уд. вес. непостоянен (возможно за счет примесей), у чистых кристаллич. разностей (Велсендорф, Бавария) ρ 3,83. Установлено, что массивные разности I не флуоресцируют ни в длинно-, ни в коротковолновом УФ-излучении; кристаллич. дают зеленое свечение. Оптика: n_p 1,642, n_m 1,666, n_g 1,668, угол $2V$ мал. Гониометрич. изучение дает: симметрию $2/m$, удлинение по *b*-оси. Порошкограммы всех разновидностей идентичны; приведены значения d/n и *I* для I (λ Cu, камера диам. 57,3 *мм*). Рентгенограммы вращения и вейссенберграммы дали: *a* 15,87, *b* 7,05, *c* 6,66 A, β 97°15′, *n* = 2, ф. гр. $P2_1/a$ или $P2/a$. На основе хим. анализа 11 уранофанов различных провинций (литературные данные) определена ф-ла $2[CaO\cdot 2UO_3\cdot 2SiO_2\cdot 6H_2O]$ I является наиболее распространенным силикатом урана, ассоциирует с другими вторичными U-минералами. II встречен в форме мелких кристалликов в радиальных сростках в короткопризматич. одиночных кристаллах, массивные разности редки, цвет от зелено-желтого до оранжево-желтого; спайность по *b*-оси, твердость 2—3 (по Моос'у). Все изученные образцы II дают слабое зеленое свечение в длинно- и коротковолновом УФ-излучении; оптика: n_p 1,661—1,668, n_m 1,682—1,695, n_g 1,689—1,702. угол $2V$ мал. Рентгенограммы вращения и вейссенберграммы вокруг оси *c*, нулевая и первая слоевые линии вокруг осей *a* и *b* дают: сингония моноклинная, *a* 6,64, *b* 15,55, *c* 14,01 A, β 91°, ρ 3,90, ф. гр. $P2_1/c$; наблюдается псевдопериод $c' = c/2$, даны значения d/n и *I*. Игольчатые кристаллы II вытянуты по *c*-оси; $n = 4$; хим. ф-ла $4[CaO\cdot 2UO_3\cdot 2SiO_2\cdot 6H_2O]$. Подтвержден диморфизм I и II. Отмечается, что уранофан и уранотил — синонимы. Сообщение VII см. РЖХим, 1955, 20658.
Г. С.

64320. **Измерения интенсивностей электронной диффракции счетчиками Гейгера — Мюллера. Экспериментальное определение относительных значений атомного фактора для золота, серебра и алюминия. Леннандер** (Measurements of eletron diffraction intensities by means of Geiger counters. Experimental determination of relative values of the atomic factor for gold, silver, and aluminium. L e n n a n d e r S v e n), Arkiv fys., 1954, 8, № 6, 551—613 (англ.)

Для измерения атомного фактора использовались Г.— М.-счетчики. Один счетчик двигался вдоль радиуса системы колец, регистрируя число импульсов в некоторой точке за время, которое необходимо, чтобы второй счетчик (фиксированный, регистрирующий первичную интенсивность) зарегистрировал фиксированное число импульсов. Продолжительность записи диффракционной картины ∼ 4 час. Счетчики наполнялись смесью этилового спирта (15 *мм*) и аргона

XUM

(85 *мм*). Дана схема высоковольтной установки и стабилизирующего контура. Пленки готовились испарением в спец. камере. Подложка—целлулоидная пленка на медной пластинке. После испарения металла целлулоид растворялся в ацетоне, пленка отделялась и вылавливалась на медную сетку. Толщина пленок определялась расчетным путем с точностью $\pm 3\%$ и проверялась с помощью микрофотометра измерением поглощения белого света. Ориентация в Au и Ag проверялась микрофотометрированием в направлении 0°, 45 и 90° снимков, сделанных под углами 35, 45 и 55°. Измерялись как высоты пиков, так и площади под ними. Напряжение 30, 27 и 18 *кв*. Au: толщина 90—225 А; Ag: 75, 250, 29,5 А; Al: 140, 290, 325, 410 А. Эксперим. кривые для атомного фактора несколько менее круты, чем это следует из кинематич. теории; отличие сильнее всего для Au. Отклонение от динамич. теории много больше, чем от кинематической, за исключением самых высоких значений для Au. Измерение полуширины показало, что она растет с увеличением угла рассеяния. Установлена зависимость фона от размера кристалликов. Л. Т.

64321. Об ориентировке тонких конденсированных слоев металлов. Г ё т ш е (Über die Orientierung dünner Aufdampfschichten von Metallen. G ö t t s c h e H.), Z. Naturforsch, 1956, **11a**, № 1, 55—68 (нем.)

Проведено систематич. электронографич. исследование ориентированного роста кристаллов Ag, Au, Al, Pd и Cu в тонких металлич. слоях, получающихся конденсацией на плоскость спайности кристаллов галогенидов щелочей при высоких т-рах. Показано, что т-ра подслоя, при которой имеет место ориентация, тем меньше, чем больше поляризуемость ионов плоскости спайности. В зависимости от металла, от толщины слоя и от характера подслоя эта т-ра лежит в области 80—165° для начала ориентации и в области 80—440° для совершенной ориентации. Закономерности, которая связывала бы эту температурную ориентацию и относительное различие констант решеток металла и подслоя, не установлено. Получающиеся на холодном подслое поликристаллы переходят при нагревании в монокристаллы, ориентировка которых может быть различной. В ряде случаев наблюдалось многократное рассеяние в слоях металлов. Н. Ш.

64322. Исследование текстур в тонких слоях олова и германия. З е г м ю л л е р (Texturuntersuchungen an dünnen Zinn- und Germaniumschichten. S e g m ü l l e r A r m i n), Z. Kristallogr., 1956, **107**, № 1-2, 18—34 (нем.)

Тонкие слои металлов получены путем конденсации паров на поверхности монокристаллов галогенидов щелочей и ZnS в самом электронографе при т-рах от 90 до 770° К. Возникновение монокристальных слоев Ge на поверхностях галогенидов щелочей начинается только при т-рах выше 490° С, на ZnS выше 250° С. Монокристаллы Sn возникают на ZnS уже при комнатной т-ре, однако при более высоких т-рах получается некристаллич. фаза. Образование различных ориентировок автор объясняет влиянием гетерополярного подслоя. Н. Ш.

64323. О температурах перехода сверхструктур Au_3Cu и $AuCu_3$. С и м о д з и (On the transition temperatures of superlattices Au_3Cu and $AuCu_3$. S h i m o j i M.), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 1, 91—92 (англ.)

Сплавы Au_3Cu и $AuCu_3$ имеют различные т-ры перехода (T_t) между неупорядоченной и упорядоченной структурами (T_t равна соответственно 516 и 664°), в то время как обычная статистич. теория предсказывает для них одинаковые T_t. Несоответствие между теорией и экспериментом вызвано тем, что теория не учитывает атомной структуры сплавов. Автор объясняет различие T_t для Au_3Cu и $AuCu_3$ различными молекулярными объемами этих сплавов. Согласно предлагаемой теории, T_t Au_3Cu и $AuCu_3$ относятся друг к другу как обратные значения молекулярных объемов. Рассчитанное отношение T_t (0,83) близко к экспериментальному (0,78). Теория неприменима к сплаву AuCu, так как для него переход от порядка к беспорядку связан с изменением межатомных расстояний. П. К.

64324. Генетическая связь между различными видами макрогомогенных кристаллических систем двух или нескольких веществ. Б а л а р е в (Генетична връзка между различните видове макрохомогенни кристални системи от две или повече вещества. Б а л а р е в Д.), Годишник физ-матем. фак. Химия, 1952 (1953), **47**, 53—67 (болг.; рез. нем.)

Рассмотрена генетич. связь между семью видами микрогомог. систем с нормальными смешанными кристаллами Митчерлиха, аномальными смешанными кристаллами Лемана, твердыми р-рами Вант-Гоффа, новым видом смешанных кристаллов Гримма, окклюзионными системами и топохим. соединениями и чисто кристаллич. системами. Автор считает, что все эти макрооднородные системы имеют одинаковое внутреннее строение, представляя собой сросшиеся конгломераты. Различие между ними определяется различным распределением в-в, входящих в кристалл. Строение аномальных смешанных кристаллов в значительной степени определяется адсорбцией. Высказано предположение о том, что равновесие между кристаллич. фазой, р-ром и паром определяется составом и строением адсорбционных слоев. К. К.

64325. Определение абсолютной конфигурации оптических антиподов. Б е й в у т (Determination of the absolute configuration of optical antipodes. B i j v o e t J. M.), Endeavour, 1955, **14**, № 54, 71—77 (англ.)

Рассматривается вопрос определения абс. конфигурации оптич. антиподов в связи с использованием явления аномальной диффракции рентгеновских лучей в области собственного поглощения. М. В.

64326. Связь между ИК-спектром и спектром комбинационного рассеяния кристаллов. Изменения частоты при изменении угла падения в ИК-спектре нитрата натрия. К е т е л а р, Х а с, Ф а р е н ф о р т (Relation entre le spectre infrarouge et le spectre de Raman des cristaux. Variations de fréquence avec l'incidence dans le spectre infrarouge du nitrate de sodium. K e t e l a a r J. A. A., H a a s C., F a h r e n f o r t J.), Physica, 1954, **20**, № 12, 1259—1265 (франц.)

На основе классич. теории куб. кристаллов показано, что полоса полного отражения (наблюдаемая в ИК-спектре остаточных лучей) должна лежать в области от ω_0 до ω_l, где ω_0 — собственная частота осциллятора, $\omega_l^2 = \omega_0^2 + \rho/n_0^2$ — частота продольных волн, $\rho = 4\pi N_A e^2/m$, N_A — число Авогадро, e, m — заряд и масса электрона, n_0 — показатель преломления. В случае одноосных кристаллов положение полосы поглощения зависит от угла падения φ и резонансная частота необыкновенного луча $\omega_\varphi^2 = \omega_0^2 + (\rho/n_0^2)\sin^2\varphi$. Частота комбинационного рассеяния совпадает с низкочастотным краем полосы отражения, другой край которого совпадает с продольной частотой ω_l. Эти выводы подтверждаются исследованием кристалла $NaNO_3$. Изучено отражение поляризованного ИК-света при падении под углами 0°, 27°, 45°, 64° и 90° к оптич. оси. Высокочастотный край полосы не изменяется с изменением φ, рядом с этим краем наблюдается второй максимум, подобный наблюдаемому у

кальцита. С помощью дисперсионной ф-лы найдено: $\omega_0 = 2{,}550 \cdot 10^{14}$ рад/сек ($\nu = 1353$ *см*$^{-1}$), $f = 1{,}3 \cdot 10^{12}$ рад/сек., $\rho = 2{,}15 \cdot 10^{28}$. (рад/сек)^2. М. В.

64327. Вычисление собственных значений энергии электронов в металлическом литии методом ячеек. Шифф (A calculation of the eigenvalues of electronic states in metallic lithium by the cellular method. Schiff B.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A 67,** Part 1, № 409, 2—8 (англ.)

Используя метод Прокофьева (Prokofiew W., Z. Phys., 1929, 58, 255), автор представил потенциальную функцию $V(r)$ для Li в виде четырех функций для четырех интервалов r. С помощью полученной потенциальной функции вычислена энергия связи металлич. Li в хорошем согласии с опытом. Для вычисления собственных значений использован метод Ховарса и Джонса (Howarth D. J., Jones H., Proc. Phys. Soc., 1952, **A65**, 355). Граничные условия применены к большому числу точек на поверхности атомного многогранника. Энергетич. разрыв в центре грани зоны Бриллюэна равен 2,57 *эв*, а наинизшее состояние является p-состоянием, в то время как у Na, по Мотту, наинизшим является s-состояние. Это позволяет объяснить тот факт, что полоса мягкого рентгеновского испускания у Li (постепенный спад) отличается от таковой у Na (резкий обрыв вблизи границы ферми-распределения). Приведена схема энергетич. уровней Na и Li для точек в k-пространстве, находящихся в центре первой зоны Бриллюэна, в центре грани зоны и в угловой точке. Вычислена энергия связи для величин E_0, E_I и E_F (Зейц, Современная теория твердого тела. М., 1949 г., стр. 385). Получены значения (в ридбергах): $-0{,}6148$, $+0{,}3661$, $+0{,}1188$. После добавления к их сумме энергии кулоновского и обменного взаимодействий и корелляционной энергии (для свободных электронов) энергия связи получается равной 34,5 *ккал/моль*. С поправками Херринга (Herring C., Phys. Rev., 1951, **82**, 282) получается число, близкое к 37,9 *ккал/моль* (наиболее точное эксперим. значение). Г. З.

64328. Диффузия примесей в кристаллах (преимущественно ионных со структурой типа каменной соли). Лидиард (Impurity diffusion in crystals (mainly ionic crystals with the sodium chloride structure. Lidiard A. B.), Philos. Mag., 1955, **46,** № 382, 1218—1237 (англ.)

Элементарная кинетич. теория кристаллич. решетки применена к исследованию вакантного механизма диффузии примеси в кристалле, особенно для случая значительного притяжения между примесными ионами (атомами) и вакансиями (В). Иначе говоря, учтено образование комплексов, состоящих из иона (атома) примеси и В. Получены выражения для коэфф. диффузии: 1) примеси в металле с гранецентрированной куб. решеткой, 2) 2-валентной примеси в полярном кристалле типа NaCl. В последнем случае зависимость коэфф. диффузии D от конц-ии примеси c носит различный характер в зависимости от степени ассоциации ионов примеси и В. В отсутствие ассоциации $D \propto c$ при всех значениях c. При наличии заметной ассоциации $D \propto c$ лишь при малых c, при больших же c наступает «насыщение» Эксперим. проверка зависимости D от c в кристаллах типа NaCl позволила бы судить о механизме диффузии примесей в этих кристаллах. Ш. К.

64329. Оптический метод изучения диффузии металлов в металлах. Шоппер (Die optische Untersuchung der Diffusion von Metallen ineinander. Schopper Herwig), Z. Phys., 1955, **143,** № 1, 93—117 (нем.)

Описан оптич. метод определения малых коэфф. объемной диффузии $D \leqslant 10^{-13}$*см*^{2}/*сек* в металлах. Метод основан на непрерывном измерении происходящего в течение диффузионного отжига изменения отражательной способности очень тонкого ($d < 10^{-4}$ *см*) двойного слоя, составленного из исследуемых металлов. Изучена диффузия Pb в Au в интервале т-р 18—100°; установлено, что $D = (0{,}016 \pm 0{,}005) \exp[(-17000 \pm 2000)/RT]$ *см*^{2}/*сек*; диффузия осуществляется в основном путем взаимного замещения атомов Pb и Au с образованием интерметаллич. соединения $AuPb_2$. Новой границы раздела фаз не образуется, а имеет место непрерывное изменение конц-ии. В. Б.

64330. Об электропроводности и коэффициентах самодиффузии катионов в иодиде серебра. Барановский В. И., Лурье Б. Г., Мурин А. Н., Докл. АН СССР, 1955, **105,** № 6, 1188—1191

Измерена проводимость σ и коэфф. самодиффузии D ионов Ag^+ в спрессованных под давл. 3000—4000 *кГ/см*^{2} образцах спектрально чистого AgJ в интервале 0—144°. Вызванная прессованием пластич. деформация резко ($\geqslant 500$ раз) повышает σ и менее резко повышает D. После отжига при 120—300° σ и D падают до равновесных значений. Для «равновесных» образцов $\sigma = (A_1/T)\exp(-Q_1/RT) + (A_2/T)\exp(-Q_2/RT)$, где $Q_1 = 19\,700$ *кал/моль*, $Q_2 = 8800$ *кал/моль*, $A_1 = 24{,}5 \cdot 10^8$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$, $A_2 = (0{,}8-2{,}6) \cdot 10^3$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$ (A_2 зависит от условий отжига). На прямых $\lg\sigma = f(1/T)$ и $\lg D_{выч} = f(1/T)$ $[D_{(выч.)} = \sigma kT/Ne^2]$ при $\sim 100°$ имеется излом. В интервале 100—144° прямая $\lg D_{(изм.)} = f(1/T)$ параллельна прямой $\lg D = f(1/T)$, при этом $E_{(изм.)}/D_{(выч.)} \approx 3{,}7$. В интервале 15—83° наблюдается большой разброс $D_{(изм.)}$, так что $D_{(изм.)}/D_{(выч.)} = 1{,}1-2{,}6$. Причины избыточной самодиффузии катионов ($D_{(изм.)} > D_{(выч.)}$) неясны. Совпадение Q для диффузии и проводимости указывает на единство механизма этих явлений. А. Х.

64331. К теории метода определения коэффициента диффузии по границам зерен металлов. Борисов В. Т., Любов Б. Я., Физ. металлов и металловедение, 1955, **1,** № 2, 298—302

Дано математич. обоснование и уточнение метода определения коэфф. диффузии по границам зерен металлов, основанного на модели Фишера (Fisher I. C., J. Appl. Phys., 1951, **22,** 74). В. Б.

64332. Новые данные в области диффузии металлов. Хейман (Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Metalldiffusion. Heumann Theo), Techn. Mitt., 1956, **49,** № 1, 8—14 (нем.)

Обзор. Библ. 16 назв. А. Х.

64333. Изучение диффузии хрома в титан радиоавтографическим методом. Мортлок, Томлин (The diffusion of chromium in titanium studied by an autoradiographic method. Mortlock A. J., Tomlin D. H.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69,** № 2, 248—250 (англ.)

Радиоавтографическим методом изучалась диффузия изотопа Cr^{51} в технически чистый Ti и сплав Ti + +18% Cr. Cr^{51} наносили на поверхность образцов в виде слоя толщиной 0,1 μ. Образцы свинчивали попарно активными сторонами и отжигали в высоком вакууме. Для радиографии применяли рентгеновскую пленку. Коэфф. диффузии в сплаве Ti + 18% Cr при 1000 и 1047° равны соответственно 2,0 и $3{,}9 \cdot 10^{-9}$ *см*^{2}/*сек*. При увеличении диаметра зерна от 0,07 до 0,2 *мм* коэфф. диффузии не изменяется. Ю. К.

64334. Природа теплового возбуждения в кристаллах. Раман (The nature of the thermal agitation in crystals. Raman C. V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42,** № 4, 163—174 (англ.)

Тепловая энергия кристалла рассматривается как энергия очень большого числа осцилляторов с одинаковыми частотами колебаний, которые находятся в раз-

личных состояниях возбуждения. Показано, что для кристалла, состоящего из p вставленных одна в другую атомных решеток Бравэ, имеется $24p-3$ частот колебаний, определяемых структурой кристалла. Эти частоты соответствуют таким волнам, распространяющимся в кристалле, согласно представлениям Борна, для которых групповая скорость обращается в нуль. В предельном случае малых частот справедливы результаты классич. теории упругости, а групповая скорость соответствующих волн совпадает с фазовой. По мнению автора, тепловая энергия решетки не может быть представлена как энергия волн, проходящих через кристалл во всех направлениях и обладающих различными частотами, как это получается по Дебаю и Борну. В подтверждение этой точки зрения приведены эксперим. данные. К. К.

64335. О возможности двухступенчатого механизма возбуждения фосфоров типа сульфидов. Толстой Н. А., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 1, 171—179

Опытные данные по кинетике свечения сильнопотушенных фосфоров показывают, что, в противоположность распространенному мнению, бимолекулярная теория к ним неприменима. Дается интерпретация опытов с точки зрения механизма двухступенчатого возбуждения фосфоресценции. Показано, что в основе фотопроводимости CdS(Cu) с большой конц-ией Cu лежит механизм двухступенчатого возбуждения. Вместе с тем свечение этого в-ва показывает закономерности, типичные для сильного тушения. А. Х.

64336. Измерение проводимости, спектрографическое и рентгенографическое исследования кристаллов сульфида цинка. Крумбигель, Йост (Leitfähigkeitsmessungen, spektrographische und röntgenographische Untersuchungen an Zinksulfidkristallen. Krumbiegel J., Jost K.-H.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 7, 526—529 (нем.)

Произведен спектральный анализ исходных в-в и готовых кристаллов ZnS. Обнаружены следы следующих элементов: 1) в исходных в-вах: FeS — Ca, Al, Cu, Si, Mg, Mn, Zn, Pb; Zn — Ca, Cu, Ni, Co, Fe; 2) в кристаллах ZnS с зеленым, синим и желтым свечением — Ca, Al, Cu, Si, Mg; 3) в нелюминесцирующих кристаллах — Ca, Cu (?), Si, Mg. У всех образцов максимум фотопроводимости (исследована область 3000—13000 А) лежит при 3520 А. У многих кристаллов обнаружен второй максимум при 7000 А. Рентгенографич. исследование образцов проводилось в камерах качания на Cu-излучении. Все исследованные образцы обнаружили в той или иной мере беспорядок в чередовании слоев куб. и гексагональной плотнейших упаковок. Все изученные рентгеновским методом в-ва распадаются на 4 типа. Тип I является хорошо образованной гексагональной призмой. Кристалл принадлежит к известной 2-слойной гексагональной форме. Тип II представляет собой толстые пластинки с выступающими гексагональными призмами с неправильным профилем, причем призмы принадлежат к обычной гексагональной модификации. Беспорядок выражен слабо. Тип III — плоские листочки с блестящими плоскостями, частично полосатые. Кристаллы не однородны. Имеются отражения 2-, 3- и 4-слойных форм при сильной беспорядочности. Тип IV — спираль. По плоскости спирали расположены маленькие зерна. Рентгенограммы показывают, что спираль состоит из кристаллич. блоков с осью c, расположенной в плоскости спирали, и осью a — перпендикулярной к ней. Спираль также обнаруживает беспорядочность и дает отражение 2-, 3- и (слабо) 4-слойных форм. Таким образом, все образцы фосфоров состоят из 2-, 3- и 4-слойных форм. Г. Б.

64337. Разрушение люминофоров бомбардировкой положительными ионами. Янг (Deterioration of luminescent phosphors under positive ion bombardment. Young J. R.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 11, 1302—1306 (англ.)

Исследовано уменьшение выхода катодолюминесценции фосфоров ZnS-Ag, ZnCdS-Ag и Zn_2SiO_4 в результате бомбардировки ионами H^+, H_2^+, He^+, Ne^+, N_2 и Ar^+ с энергиями 1—25 *кэв*. В случае ZnS-Ag и ZnCdS-Ag заметное уменьшение выхода наблюдалось после падения $<5\cdot10^{11}$ ионов на 1 *см*². В случае Zn_2SiO_4 требуется в 10 раз большее кол-во ионов. Начальное значение выхода восстанавливается после отжига при 450—700°. Легкие ионы с энергией 25 *кэв* проникают в фосфор на глубину 0,1—0,2 μ. А. Х.

64338. Усиливающее действие электрических полей на фосфоры, возбужденные рентгеновскими лучами. Детрио, Матлер, Детрио, Гумлих (The enhancement effect of electric fields on some X-ray excited phosphors. Destriau Georges, Mattler Joseph, Destriau Michel, Gumlich Hans Eckard), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 12, 682—684 (англ.)

Яркость свечения B некоторых фосфоров ZnS·CdS-Mn и ZnS-Mn, возбуждаемых рентгеновскими лучами, увеличивается под действием переменного электрич. поля. Если же возбуждение производить УФ-лучами, то поле уменьшает B. Коэфф. усиления B_1/B_0 (B_0 и B_1 — стационарные B до и после наложения поля) может быть >3. Скачок B происходит мгновенно после наложения поля. Поля 200 *в/см* уже дают заметный эффект. B возрастает с напряженностью поля, достигая максимума при 15000—20000 *в/см* и далее слегка уменьшается. B не зависит от частоты поля в интервале 10—5000 *гц*, от интенсивности рентгеновских лучей и т-ры в интервале 18—54° В случае двухактиваторных фосфоров, напр. ZnS·CdS-(Cu, Mn), на описанное выше постоянное усиление яркости накладывается эффект Гуддена-Поля — кратковременная вспышка яркости при наложении поля. А. Х.

64339. Связь поляризации люминесценции и других оптических свойств производных антрацена с их структурой. Жевандров Н. Д., Тр. физ. ин-та АН СССР, 1955, **6**, 121—198

64340. Измерение абсолютного квантового выхода фотолюминесценции щелочногалоидных кристаллов. Моргенштерн З. Л., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 6, 903—904

В продолжение работ (РЖХим, 1956, 15409, 38814, 38822) измерен абс. квантовый выход η люминесценции кристаллов KCl-Tl, KJ-Tl и NaJ-Tl при возбуждении в полосах поглощения активатора. Число квантов люминесценции и число поглощенных квантов измерялось с помощью люмогена, обладающего в измеряемой области (240—500 *мμ*) постоянным η. Получены η:KCl-Tl 246 *мμ* 0,80; KJ-Tl 245 *мμ* 0,70—0,93 (различные кристаллы); 285 *мμ* 0,74—0,77; NaJ-Tl 260 *мμ* 0,40; 293 *мμ* 0,61. Большие колебания в η для разных кристаллов KJ-Tl при возбуждении λ 245 *мμ* приписаны различной степени перекрытия коротковолновой полосы поглощения Tl краем собственного (неактивного) поглощения решетки (РЖХим, 1956, 38822). Этим же методом найдено, что η при возбуждении λ 250 *мμ* равен: для толана 0,57; дибензила 0,44; стильбена 0,43; нафталина 0,18. А. Х.

64341. Влияние тепловых колебаний решетки на возбужденные электроны металла и фотолюминесценция металлов. Супек, Лёле (Der Einfluss der thermischen Gitterschwingungen auf die Elektronen in erregten Zuständen der Metalle und die Photolumineszenz der Metalle. Supek Ivan,

Ljolje Krunoslav), Bull. internat. Acad. yougosl. sci. et beaux-arts, 1954, № 12, 11—12 (нем.)

Интерпретируется низкочастотное смещение максимума флуоресценции металлов относительно максимума поглощаемого света и частичная независимость спектра фотолюминесценции от поглощаемого света. Для этого оценено время релаксации электрона при столкновении его с фононами решетки. Время релаксации оказывается очень малым, порядка 10^{-13}сек. Отсюда сделан вывод, что возбужденные электроны перед оптич. излучательными переходами всегда находятся у нижнего края возбужденной энергетич. полосы, что объясняет наблюдаемые закономерности фотолюминесценции. Е. А.

64342. Термоэмиссия и термолюминесценция флюорита. Богун (Thermoemise a thermoluminiscence u kazivce. Bohun Antonín), Českosl. časop. fys., 1955, 5, № 1, 75—85 (чеш.)

В продолжение работ (РЖХим, 1954, 26757; 1955, 15850, 45374) одновременно измерены термоэлектронная эмиссия (ТЭ) и термолюминесценция (ТЛ) природных кристаллов CaF_2 (I), окрашенных рентгенизацией после обесцвечивания при 900° С. Неокрашенный I не обнаруживает ни ТЛ, ни ТЭ. Кривые ТЭ и ТЛ, полученные при равномерном нагревании от 300 до 650° К, имеют близкий ход. Пики $A_{ТЭ}$ и $B_{ТЭ}$ на кривой ТЭ и пики $A_{ТЛ}$ и $B_{ТЛ}$ на кривой ТЛ лежат при тех же т-рах: 360 и 565° К соответственно. Пик $C_{ТЛ}$ часто лежит при более низкой т-ре, чем пик $C_{ТЭ}$ (пики C лежат между A и B). В области между пиками $A_{ТЛ}$ и $B_{ТЛ}$ цвет ТЛ изменяется дважды. Результаты для рентгенизованного I такие же, как для I с естественной окраской. При выдерживании рентгенизованного I при 20° пики $A_{ТЭ}$ и $A_{ТЛ}$ уменьшаются, а $B_{ТЭ}$ и $B_{ТЛ}$ увеличиваются. Для I, рентгенизованного при —186° С, наблюдаются еще 2 пика ТЛ при $\sim$100 и $\sim$200° К. Сделан вывод, что ТЭ и ТЛ обусловлены электронами, освобожденными с одних и тех же центров окраски, и что поэтому энергию диссоциации этих центров можно определять из кривых ТЭ методом, аналогичным анализу кривых термовысвечивания фосфоров. ТЛ имеет 2 компоненты— би- и мономолекулярную. Работа выхода не влияет на ТЭ, что приписано большой скорости термоэлектронов из центров окраски. Пики A, B и C приписаны соответственно F_2-, F- и F_2^+-центрам. Предложена зонная схема процессов. А. Х.

64343. Спектр поглощения MgO, полученный путем измерения коэффициента отражения. Нелсон (Optical absorption spectrum of MgO by reflectivity. Nelson James R.), Phys. Rev., 1955, 99, № 6, 1902—1903 (англ.)

Получены кривые относительной отражательной способности крупных монокристаллов MgO в области 900—1800 А при 300 и 140° К. Пик при 1640 А сужается при охлаждении; расщепления не наблюдается. По мнению автора, он является фундаментальной полосой поглощения с коэфф. поглощения $\sim 10^6$ *см*$^{-1}$ и обусловлен экситонами. Пики при 1120 и 930 А приписаны переходам с верхней заполненной зоны в нормально свободную зону проводимости. Начало полосы поглощения (1240 А) соответствует ширине запрещенной зоны $\sim$10 *эв*, что противоречит данным других авторов (РЖХим, 1956, 24938). А. Х.

64344. Спектры дымчатого кварца с красящими центрами разной термической устойчивости. Ченцова Л. Г., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, вып. 11, 195—199

Исследованы спектры поглощения образцов естественного кварца в поляризованном свете. Дымчатый кварц имеет две частично перекрывающиеся полосы: в видимой (между 380 и 480 *мμ*) и УФ-частях спектра. Центры окраски обладают различной термич. устойчивостью. При нагревании поглощение в УФ-полосе уменьшается значительно медленней, чем в видимой. Природные дымчатые кварцы относительно богаче устойчивыми УФ-центрами. Спектр поглощения кварца, окрашенного рентгенизацией после частичного термич. обесцвечивания, близок к спектру природных образцов. При рентгенизации оба вида центров окраски накапливаются в одинаковых относительных кол-вах. Рентгенизация при 150° создает более интенсивную УФ-полосу поглощения, чем рентгенизация при 20°. При длительном хранении (1,5 года, 20°) окрашенных образцов превращения менее устойчивых центров окраски в более устойчивые не наблюдается. А. Х.

64345. Эффекты фототропии в окислах. I. Двуокись титана. Мак-Таггарт, Бир (Phototropic effects in oxides. I. Titanium dioxide. McTaggart F. K., Bear Joy), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 12, 643—653 (англ.)

Исследована фототропия (Ф) мелкокристаллич. TiO_2 (I) с примесями Fe (в виде $FeSO_4$ и Fe_2O_3), Ni ($NiSO_4$), Cr(CrO_3 и Cr_2O_3) и Cu($Cu(NO_3)_2$) при освещении УФ-лучами. В присутствии примесей Co, Mn, Nd, Pr и Sm Ф весьма слаба. Исходные 100%-ные анатаз (II) и рутил (III) не фототропны ни под действием различных лучей, ни после термич. обработки. Примеси (0,2%) вводились либо смачиванием порошка II или III р-ром примеси, либо смешиванием с порошком примеси с последующей термич. обработкой в обоих случаях. II с примесями Fe, Ni, Cr и Cu не фототропен. Нагреванием II с примесями при 800—1000° получают фототропную смесь II—III. В случае примеси Fe_2O_3 Ф для II—III уменьшается с увеличением кол-ва III. Авторы объясняют это тем, что при превращении II → III на поверхности кристаллитов II образуется III и поэтому с увеличением кол-ва III уменьшается поверхность раздела II/III, на которой адсорбирована примесь и локализована Ф. Основная роль поверхности подтверждается сильным влиянием влаги на Ф и тем, что максим. Ф у III с примесями окислов Fe, Cr и Ni наблюдается после нагревания до $\sim$300°, когда диффузия примесей в объем затруднительна, а при более высоких т-рах падает. Нагревание III с примесями при 300° в O_2 вызывает почернение, а нагревание в вакууме или на воздухе (в присутствии H_2O) восстанавливает окраску. Предложен механизм Ф. На поверхности III или границе раздела II/III адсорбирована восстановленная устойчивая форма ионов примеси. При освещении из I выделяется O_2 и окисляет примесь в окрашенную форму ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$). В темноте идет обратный процесс ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$), который сильно ускоряется при слабом нагревании (энергия активации). Магнитная восприимчивость при освещении не изменяется, так как число ионов, изменяющих валентность, мало. А. Х.

64346. Эффект Зеемана в желтой серии экситона кристалла закиси меди. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Рейнов Н. М., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 3, 700—701

Путем увеличения дисперсии спектрографа до 1,5 А/*мм* и понижения т-ры кристалла Cu_2O до 1,3° К (РЖХим, 1955, 51367), установлено, что 1-й член ($n = 1$) желтой серии экситона расщепляется в магнитном поле H на триплет, состоящий из несмещенной линии в π-компоненте и дублета в σ-компоненте. При $H = 27\,000$ *э* $\Delta\lambda$ дублета равно 1,0 А. При $H = 27\,000$ *э* члены серии $n = 3, 4, 5, 6$ превращаются в дублеты как в π-, так и в σ-компонентах, причем составляющие дублетов в обеих компонентах совпадают, а расстояние между компонентами дублетов постоянно и равно 1,0 А. Одновре-

XUM

менно с расщеплением происходит коротковолновое смещение, увеличивающееся с n (для $n = 5$ оно равно 0,5 А при $H = 27\,000$ э). А. Х.

64347. Влияние рентгенизации на структуру поверхности кристаллов хлорида натрия. Лейдер (Effect of x-irradiation on surface structure of sodium chloride crystals. Leider Herman R.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 1, 56—58 (англ.)

Электронографическим методом исследовано влияние рентгенизации на структуру поверхности образцов ($2 \cdot 4 \cdot 6$ *мм*) NaCl, отколотых от крупных монокристаллов. Поверхность таких образцов до и после полировки в струе воды или отжига ($\geqslant$24 час. при 600°) с последующей полировкой дает электронограммы с четкими линиями Кикучи, указывающими на совершенство структуры поверхности. После 1-часового облучения неполированных кристаллов или многочасового (100—200 час.) облучения рентгеновскими лучами полированных кристаллов (50 *кв*, 30 *ма*, интенсивность на кристалле 72 000 рентген/час) на электронограммах появляются группы пятен и дуг, указывающие на присутствие маленьких ориентированных кристаллитов с признаками преимущественной ориентировки. Последующий отжиг при 600° приводит к хаотическому распределению кристаллитов на поверхности. Высказано предположение, что рентгеновские лучи ускоряют снятие деформаций поверхности, создаваемых раскалыванием кристаллов. А. Х.

64348. Исследование поверхности рентгенизованных кристаллов хлорида калия. Смит, Левио, Смолюховский (Surface studies of X-ray irradiated potassium chloride crystals. Smith Walter J., Levio William J., Smoluchowski R.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 1, 37—40 (англ.)

Показано, что если бы уменьшение плотности $\Delta\rho$ кристаллов KCl в результате рентгенизации объяснялось диффузией вакантных узлов от поверхности кристалла в его объем (Seitz F., Revs. Modern Phys., 1946, **18**, 384), то при облучении кристалла толщиной 0,05 *см* и $\Delta\rho = 1,4 \cdot 10^{-4}$ *г/см*³ (Estermann и др., Phys. Rev., 1949, **75**, 627) его толщина должна возрасти на 200 А. Для проверки этой гипотезы методом многолучевой интерферометрии (разрешающая способность $\leqslant$10 А) исследовано изменение уровня рентгенизованного участка поверхности кристалла KCl относительно необлученного участка. Установлено, что никаких изменений на поверхности не происходит, т. е. вакансии не диффундируют в объем кристалла, а ионы не диффундируют к поверхности. В результате рентгенизации на поверхности образуются линии скольжения, приписанные объемным процессам с участием дислокаций на границах блоков или в их объеме. Эти процессы обусловливают уменьшение плотности. А. Х.

64349. Пьезодвупреломление в алмазе. Пойндекстер (Piezobirefringence in diamond. Poindexter Edward), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 11-12, 1032—1054 (англ.)

Изложена история открытия оптич. анизотропии, обусловленной упругими деформациями (пьезодвупреломление ПДП). Указана важность измерений ПДП для теории твердого тела, так как это явление нечувствительно к небольшим примесям. Описана новая эксперим. техника измерений ПДП. Измерены величины эффекта в алмазе в разных направлениях сжатия и наблюдения. Показано, что в отношении ПДП алмаз изотропен. Установлена параллельность упругих и пьезооптических свойств в куб. кристаллах. Утверждается, что анизотропия упругих свойств всегда сопутствует анизотропии ПДП. Измерена дисперсия ПДП алмаза в интервале 4400—7700 А; она составляет $\pm 1\%$ от абс. величины эффекта. Алмаз ведет себя как отрицательный одноосный кристалл, когда сжатие происходит по направлениям [100] и [111], причем короткая ось индикатриссы параллельна направлению сжатия. При сжатии в любом другом направлении кристалл становится отрицательным двуосным. С. Б.

64350. Фотоизлучательная рекомбинация в PbSe, PbTe и PbS. Макинтош (Photon-radiative recombination in PbSe, PbTe and PbS. Mackintosh I. M.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 1, 115—118 (англ.)

64351. Свойства пленок металлических окислов, полученных реактивным распылением. Холланд, Сиддалл (The properties of some reactively sputtered metal oxide films. Holland L., Siddall G.), Vacuum, 1953, **3**, № 4, 375—391 (англ.; рез. франц.)

Исследовано влияние условий получения полупроводниковых окисных пленок методом реактивного распыления (катодное распыление металла в тлеющем разряде в присутствии O_2) на их физ. свойства с точки зрения их применения в качестве прозрачных проводящих покрытий на стекле. Получены пленки, по составу близкие к CdO, SnO_2, In_2O_3 и Fe_3O_4. Исследовано влияние электрич. характеристик разряда, т-ры подкладки во время и после распыления, состава газовой фазы на сопротивление R и прозрачность T пленок. R пленок CdO возрастает со степенью окисления пленки; термич. обработка при 400° на воздухе вызывает частичную диссоциацию CdO и сильно уменьшает R. Тот же результат достигается непосредственно правильно выбранным режимом распыления. Оптимальные составы газовой фазы и полученные при этом значения R (*ом* на 1 *см*² поверхности) и T (%) равны соответственно: Bi_2O_3, (50% Ar + 50% O_2), ∞, 92; Au, 100% Ar, 50—100, 65; Au на Bi_2O_3, 100% Ar, 6—10, 75; SnO_2, (95% Ar + 5% O_2), 3000, 78; CdO, 95% Ar + 5% O_2, 100—75, 60—85; In_2O_3, 50% Ar + 50% O_2, 1500, 72; Fe_2O_3, 30% H_2 + 70% Ar + P_2O_5, 50 000, 75. Пленки Au на стекле при толщине <40 А не образуют связных, прочно сцепленных со стеклом пленок, а обладают зернистой структурой и высоким R. Пленки Au на пленках Bi_2O_3 обладают низким R уже при толщине 15—20 А. По мнению автора, сильная связь между Bi_2O_3 и Au уменьшает подвижность атомов Au и возможность образования зернистой структуры. А. Х.

42352. К расчету основного состояния и массы полярона. Хелер (Zur Berechnung des Grundzustandes und der Masse des Polarons. Höhler G.), Nuovo cimento, 1955, **2**, № 4, 691—706 (нем.; рез. итал.)

Развитый ранее автором вариационный метод улучшен введением другого типа корреляции между фононами. В результате основное состояние полярона описывается не хуже, чем по методу Фейнмана. Рассмотрены полученные ранее результаты для энергии основного состояния и эффективной массы полярона. Мультипликативный метод Пекара дополнен теорией возмущений. М. Д.

64353. К теории фотоэлектрического метода определения времени жизни неосновных носителей тока в полупроводниках. Рашба Э. И., Толпыго К. Б. (До теорії фотоелектричного методу визначення часу життя неосновних носіїв струму в напівпровідниках. Рашба Е. Й., Толпиго К. Б.), Укр. фіз. ж., 1956, 1, № 1, 29—43 (укр.; рез. русс.)

64354. К спектральному распределению фотоэффекта в сульфиде свинца. Пфейффер (Zur spektralen Verteilung des Photoeffektes im Bleisulfid. Pfeiffer Horst Ulrich), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 2, 164—165 (нем.)

Исследована зависимость спектрального распределения фотоэлектрич. чувствительности сублимированных

слоев PbS от т-ры отжига при сенсибилизации нагреванием на воздухе. А. Х.

64355. Фотопроводники на основе солей свинца. Мосс (Lead salt photoconductors. Moss T. S.), Proc. I.R.E., 1955, **43**, № 12, 1869—1881, 1978 (англ.)
Обзор. Библ. 130 назв. А. Х.

64356. Фотопроводимость сульфида, селенида и теллурида цинка или кадмия. Бьюб (Photoconductivity of the sulfide, selenide, and telluride of zinc or cadmium. Bube R. H.), Proc. IRE, 1955, **43**, № 12, 1836—1850, 1976 (англ.)
Обзор. Библ. 118 назв. А. Х.

64357. Влияние предварительного освещения на проводимость и фотопроводимость закиси меди. Клир, Кужел, Пастрняк (Klier Emanuel, Kužel Radomir, Pastrňák Josef), Чехосл. физ. ж., 1955, **5**, № 3, 421—424
См. РЖХим, 1956, 35170.

64358. Фотопроводимость германия и кремния. Шулц, Мортон (Photoconduction in germanium and silicon. Schultz M. L., Morton G. A.), Proc. IRE, 1955, **43**, № 12, 1819—1828, 1978, 1979 (англ.)
Обзор. Библ. 58 назв. А. Х.

64359. Диэлектрическая дисперсия сегнетовой соли в микроволновой области. Акао, Сасаки (Dielectric dispersion of rochelle salt in the microwave region. Akao Humio, Sasaki Taizo), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2210—2214 (англ.)
Исследована область частот (3000—20 000 *Мгц*), в которой, согласно теории (Mason W. P., Piezoelectric crystals and their application in ultrasonics, New York, D Van Nostrand Co, Inc., 1950, p. 234), должна проявляться диэлектрич. дисперсия кристаллов сегнетовой соли. Приведены кривые зависимости ε' от т-ры в области от —30 до $+35°$, кривые зависимости ε от длины волны для различных т-р, таблица частот релаксации, соответствующих различным т-рам, и график этой зависимости. Установлено: а) время релаксации τ в точке Кюри меньше, чем при других т-рах; б) нет заметного различия τ в ферроэлектрич. и параэлектрич. состояниях; следовательно, спонтанная поляризация не влияет на τ; в) сегнетова соль ведет себя как полидисперсная система при т-рах 15—30° и только при 35° ее свойства становятся близкими к свойствам монодисперсной системы. г) диэлектрич. потери максимальны в области длин волн $\sim$10 *см*. Температурная зависимость частоты релаксации объясняется модифицированной теорией Мэзона. Обсуждена возможность описания явления с помощью дальнодействующих и короткодействующих сил. Ю. К.

64360. Диэлектрические свойства некоторых твердых растворов, содержащих титанат бария. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 2, 310—322
В интервале от $+160°$ до т-ры жидкого воздуха исследована температурная зависимость диэлектрич. проницаемости и потерь, а также электропроводность бинарных твердых р-ров $BaTiO_3$ с $BaSnO_3$, $BaZrO_3$, $SrTiO_3$ и $PbTiO_3$. Показано, что температурный интервал существования тетрагональной фазы можно расширять и сужать введением соответствующих компонентов. А. Х.

64361. Зависимость свойств органических хлорированных диэлектриков от частоты электрического поля и температуры. Лаги (Comportamento di dielettrici organici clorurati in funzione della frequenza del campo elettrico applicato e della temperatura. Laghi Antonio), Ann. chimica, 1954, **44**, № 12, 997—1017 (итал.)
Исследовались диэлектрич. свойства хлорированных дифенилов и хлорнафталинов, имеющих широкое применение в электротехнике. Кривые зависимости $\operatorname{tg}\delta\,(t°)$ на частоте 75 *гц* для загрязненных и профильтрованных образцов арохлора указывают на необходимость очистки арохлоров для уменьшения $\operatorname{tg}\delta$ и устранения эффекта саморазогревания в конденсаторах. Из кривых $\operatorname{tg}\delta\,(t°)$ на радиочастотах следует, что при $t < 60°$ $\operatorname{tg}\delta \approx 0{,}2$. С. С.

64362. Влияние холодной обработки на диэлектрические свойства кристаллических длинноцепочечных соединений. Арнолд, Микинс (Effect of cold working on dielectric properties of crystalline long-chain compounds. Arnold Joan W., Meakins R. J.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 12, 1667—1673 (англ.)
Исследовано влияние сжатия при 20° до 1265 *кГ/см*² на коэфф. диэлектрич. потерь ε'' в интервале частот ν от 5 *гц* до 50*Мгц* при 20° для нормальных простых эфиров $(C_{12}H_{25})_2O$ (**I**), $(C_{14}H_{29})_2O$ (**II**), $(C_{16}H_{33})_2O$ (**III**) и $(C_{18}H_{37})_2O$ (**IV**), кетонов $(C_{11}H_{23})_2CO$ (**V**) и $(C_{15}H_{31})_2CO$ (**VI**), сложных нормальных эфиров $C_{12}H_{25}O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27}$ (**VII**) и $C_{16}H_{33}O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31}$ (**VIII**). Образцы получали прессованием порошков при различных давлениях. Все в-ва исследованы в виде β-фазы. Непрессованные простые эфиры и кетоны, а также сжатые до 1265 *кГ/см*², но содержащие < 30 атомов С, не обнаруживают потерь во всем интервале ν. При содержании > 30 атомов С величина ε'' возрастает с давлением и с увеличением числа атомов С. Наибольший эффект наблюдается для **IV**: кривая $\varepsilon'' = f(\nu)$ имеет максимум в области $\sim 10^4$ *гц*, а ε'' в максимуме при давл. 1265 *кГ/см*² равен 0,14 против 0,015 для **III**. При выдерживании **IV** и **III** при 20° и выше ε'' уменьшается. Потери наблюдаются также для литых образцов без давления. Для **VII** и **VIII** ε'' не зависит от давления и имеет близкое значение для прессованных и литых образцов. Отжиг уменьшает ε''. Из наклона прямых $\lg \varepsilon''_{(\text{макс.})} = f(1/T)$ найдено, что энергетич. барьер H, обусловливающий потери, для **III**, **IV** и **VIII** равен соответственно 20, 23 и 22 *ккал/моль*. Результаты интерпретируются, исходя из того, что диэлектрич. потери обусловлены вращательным переходом молекулы из одного положения равновесия в другое, разделенных барьером H и различающихся на энергию V. Сжатие смещает плоскости спайности кристалла и, следовательно, изменяет взаимное положение концов молекул, расположенных перпендикулярно этим плоскостям. Это уменьшает V и облегчает ориентацию диполей. А. Х.

64363. Термоэлектродвижущая сила пары алюминий—серебро. Арон (Force électromotrice et pouvoir thermoélectrique du couple aluminium — argent. Aron André), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 8, 852—854 (франц.)
См. РЖФиз, 1955, 22220.

64364. Термомагнитоэлектрические эффекты в антимониде индия. Эгрен, Риго, Тюйе (Effets thermomagnétoélectriques dans l'antimoniure d'indium. Aigrain Pierre, Rigaux Claudette, Thuillier Jean-Marie), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 9, 1145—1148 (франц.)
Измерены температурная зависимость электропроводности, постоянной Холла, термо-э. д. с. и эффекта Нернста. Результаты хорошо согласуются с теорией и позволяют легко определить отношение эффективных масс и подвижностей носителей. А. Х.

64365. Полупроводники, чувствительные в инфракрасной области спектра. Смит Р. А., Успехи физ. наук, 1956, **58**, № 3, 433—486
Обзор. Библ. 105 назв. А. Х.

64366. Определение эффективных масс носителей в InSb и InAs путем измерений дифференциальной термо-э.д.с. Вейсс (Bestimmung der effektiven Massen

XUM

in InSb und InAs aus Messungen der differentiellen Thermospannung. W e i s s H), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 2, 131—138 (нем.)

Методом измерения дифференциальной термо-э.д.с. p- и n-InAs и p-InSb до 800° K найдено, что для InAs в интервале 500—800° K $m_n = 0{,}064\, m_0$, $m_p = 0{,}33\, m_0$, а для InSb при 333° K $m_n = 0{,}037\, m_0$, $m_p = 0{,}18\, m_0$. Для InSb m_n растет с т-рой, достигая 0,05 m_0 вблизи т-ры плавления. А. Х.

64367. Некоторые современные представления о проводимости кристаллов. К л о д е л ь (Quelques aspects modernes de la conductibilité cristalline. C l a u d e l B e r n a r d), Bull. Soc., chim., France, 1956, № 4, 708—731 (франц.)

Обзор. Рассмотрены теории электронной и ионной проводимости чистых и примесных кристаллов и эксперим. данные по электронной проводимости элементарных полупроводников и соединений (стехиометрич. и нестехиометрич., с примесной и собственной проводимостью, интерметаллич. соединений, твердых р-ров, полупроводников с разновалентными катионами и органич. полупроводников). Библ. 150 назв. А. Х.

64368. Примесная проводимость германия. К а н а и, Н и и (On the impurity conduction in germanium. K a n a i Y a s u o, N i i R i r o), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 1, 83—84 (англ.)

Проводимость и постоянная Холла R p-Ge с примесью Ni измерены в интервалах от 20° до т-ры жидкого воздуха. R проходит через максимум и снова уменьшается при низких т-рах. Аномальный ход R интерпретируется на основе существующих представлений. А. Х.

64369. Ударная ионизация в кремнии и германии. Г р о ш в и ц (Zur Stoβionisation in Silicium und Germanium. G r o s c h w i t z E.), Z. Phys., 1956, **143**, № 5, 632—636 (нем.)

Теоретически вычислено число пар носителей тока, создаваемых электроном на единице длины пути в Si и Ge как функция напряженности электрич. поля (в интервале 10^5—$6\cdot10^5$ *в/см*). В результате сравнения теоретич. кривых с эксперим. сделан вывод, что ударная ионизация в электронных полупроводниках обусловлена взаимодействием электронов проводимости как с акустич., так и с оптич. колебаниями решетки. А. Х.

64370. Обзор поверхностных свойств германия. К и н г с т о н (Review of germanium surface phenomena. K i n g s t o n R. H.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 2, 101—114 (англ.)

64371. Зоны Бриллюэна некоторых интерметаллических соединений. Б л э к (Brillouin zones of some intermetallic compounds. B l a c k P. J.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 375, 401—409 (англ.)

Анализ при помощи зон Бриллюэна применен для богатых Al интерметаллич. соединений Fe. Получены рентгенографич. данные для 9 соединений: $FeAl_3$, Fe_2Al_5, Fe — Al — Si (α_1, α_2, β, δ), $FeCu_2Al_7$, $(FeCu)(CuAl)_6$, Fe_3NiAl_{10}. Для каждого из этих соединений приведены значения электронной конц-ии и числа электронов, связанных с каждым атомом Fe. Для бинарных соединений и тройного соединения с Ni полученные данные по связыванию электронов согласуются с результатами для сплавов Co и Ni (Bradley A. J., Taylor A., J. Inst. Met., 1940, **66**, 53). Для тройных соединений, содержащих Cu и Si, подобное согласование невозможно, так как для этого требуются слишком большие значения для числа связанных электронов. На основании этого авторы делают вывод, что эти соединения относятся к другому классу, чем $FeAl_3$, Fe_2Al_5 и Fe_3NiAl_{10}. П. К.

64372. Термические акцепторы в германии. Х о д ж к и н с о н (Thermal acceptors in germanium. H o d g k i n s o n R. J.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 375, 410—421 (англ.)

Полученные ранее эксперим. результаты (РЖМет, 1956, 2676) обсуждаются в предположении, что термич. акцепторами в Ge являются атомы Cu. Термодинамич. анализ растворимости Cu в твердом Ge основан на принципе минимума свободной энергии. Результаты объясняют экспоненциальную зависимость конц-ии термич. дефектов от $1/T$ (ниже 800°). Выведено ур-ние для зависимости конц-ии Cu в твердой и жидкой фазе от т-ры. Эксперим. результаты удовлетворяют этому ур-нию. Ф. П.

64373. Исследование температурной зависимости работы выхода электронов из металлов и полупроводников. Б ё т г е р (Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit von Elektronen an Metallen und Halbleitern. B ö t t g e r O t t o), Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg Math. naturwiss. Reihe, 1954—1955, **4**, № 4, 793—809 (нем.) См. РЖХим, 1956, 57409.

64374. Электропроводность твердых ионно-атомно-валентных веществ. VII. К вопросу о температурной зависимости электропроводности кристаллов. М ю л л е р Р. Л., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 14, 2440—2446

В результате теоретич. анализа эксперим. данных по зависимости электропроводности σ кристаллов NaCl от т-ры сделаны следующие выводы. При всех т-рах σ обусловлена движением не примесных, а собственных ионов, а именно: перемещением вакантных узлов, конц-ия которых экспоненциально возрастает с т-рой. Вакантные узлы образуются посредством двух механизмов: 1) перехода катионов в междуузлия по Френкелю со значительным энтропийным эффектом, 2) перехода катионов и анионов из объема кристаллитов поликристаллич. структуры на их поверхность по Шоттки без энтропийного эффекта. Энергия 1-го процесса уменьшается с ростом т-ры. При низких т-рах она больше энергии 2-го процесса, которая не зависит от т-ры. При высоких т-рах имеет место обратное соотношение. Поэтому при высоких т-рах σ определяется числом вакантных узлов, образующихся по 1-му механизму, а при низких т-рах — по 2-му механизму. Плохая воспроизводимость низкотемпературной σ объясняется зависимостью энергии образования вакантных узлов по Шоттки от дисперсности поликристаллич. структуры данного образца. Часть VI. См. РЖХим, 1956, 57448. А. Х.

64375. Распыление молибдена в виде ионов при бомбардировке его положительными ионами ртути. В е к с л е р В. И., Докл. АН УзССР, 1956, № 1, 9—11 (рез. узб.)

Среди положительно заряженных продуктов вторичной эмиссии Mo при его бомбардировке ионами Hg^+ наблюдается пик, по массе соответствующий ионам Mo^+ и достигающий достаточной устойчивости по величине лишь после предварительной прокалки мишени при т-ре $\geqslant 2300°$ K. А. Х.

64376. Наблюдение квантовых эффектов при диамагнитном резонансе. Ф л е т ч е р, Й е г е р, М е р р и т т (Observation of quantum effects in cyclotron resonance. F l e t c h e r R. C., Y a g e r W. A., M e r r i t t F. R.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 747—748 (англ.)

Диамагнитный резонанс измерялся на частоте 23,5 *кМгц* при 4,2 и 1,3 °K на трех шлифах, срезанных с монокристалла Ge (с 8×10^{12} *см*$^{-3}$ избытком доноров) в трех главных кристаллографич. направлениях. Были разрешены резонансные линии, связанные с валентной зоной, которые, по-видимому, являются эксперим. под-

XUM

тверждением предложенной ранее теории (РЖФиз, 1955, 16741). Полученные данные для резонанса тяжелых дырок подтверждают появление новых линий при переходе от 4,2 к 1,3 °K. Резонанс легких дырок имел место при m^*/m_0 0,0437; 0,0421 и 0,0425 в направлениях (100), (111) и (110). Ширина этих линий при 1,3 °K соответствовала $\tau = 3 \times 10^{-10}$ сек. В направлении (100) найдена линия, соответствующая $m^*/m = 0{,}057 \pm 0{,}002$, с интенсивностью в 20 раз меньшей, чем у основной линии. Установлено, что отношение интенсивностей дырочного и электронного резонансов критически зависит от образца, т-ры, уровня микроволновой мощности и интенсивности возбуждающего света. Для электронного резонанса получены следующие данные $m^*/m = 0{,}1341$ для (100); 0,0814 и 0,206 для (111); 0,0983 и 0,361 для (110), откуда следует, что для данного образца $\omega\tau = 80$, и две константы эллипсоида энергии $m_t = 0{,}0813 \pm 0{,}002$ и $m_l = 1{,}600 \pm 0{,}008$. Л. С.

64377. Расположение магнитных моментов и магнитокристаллические деформации в антиферромагнитных сплавах. Ли Инь-Юань (Magnetic moment arrangements and magnetocrystalline deformations in antiferromagnetic compounds. Li Yin-Yuan), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 627—631 (англ.)

Автор обсуждает результаты опытов по диффракции нейтронов в порошках FeO, MnO, NiO, MnS, CoO и MnSe (Shull, и др., Phys. Rev., 1951, **83**, 333). По мнению автора, эти данные не определяют однозначно расположения спинов. Они могут быть получены от целого ряда расположений магнитных моментов, имеющих одинаковую антипараллельную связь между моментами ионов, следующих за ближайшими соседними, но обладающих при этом различной корреляцией подрешеток, а также различными ориентациями магнитных моментов относительно кристаллографич. осей. На основе этого вывода и гипотезы о существовании спонтанной анизотропной магнитострикции автор предсказывает для рассматриваемых соединений (за исключением FeO) иные антиферромагнитные расположения магнитных моментов, чем те, которые были приняты ранее. При этом удается интерпретировать, в согласии с опытными данными, изменения кристаллич. структуры, наблюдаемые в антиферромагнитной точке Нееля. С точки зрения гипотезы об анизотропной магнитострикции обсуждаются также изменения параметров решеток при т-рах перехода и ориентации магнитных моментов относительно кристаллографич. осей у других антиферромагнитных сплавов, напр. Cr_2O_3, MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2, α-Fe_2O_3 и т. д. А. П.

64378. Эффекты спин-орбитального взаимодействия в структурах цинковой обманки. Дрессельхаус (Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures. Dresselhaus G.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 580—586 (англ.)

Методами теории групп (Bouckaert и др., Phys. Rev., 1936, **50**, 58; РЖХим, 1956, 9131) исследовано влияние спин-орбитального взаимодействия на структуру энергетич. зон кристаллов типа цинковой обманки. Вычислены таблицы характеров представлений группы волнового вектора для определенных центров симметрии зоны Бриллюэна. Найдена зависимость энергии от волнового вектора в этих центрах симметрии. А. П.

64379. Теории гомеополярных кристаллов Бравэ и Коссель-Странского и их применение к элементам. Вранглен (Bravais' and Kossel-Stranski's theories of homopolar crystals and their application to elements. Wranglén Gösta), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 4, 661—676 (англ.)

Для установления связи между внешним ограничением и внутренней структурой кристаллов проведено сравнение теории «решеточной плотности» Бравэ и теории «ближайших соседей» Странского путем вычисления числа атомов, приходящихся на грань a^2 единичного куба, согласно теории Бравэ, и числа ближайших соседей молекулы, начинающей заполнение нового слоя, согласно теории Странского. Вычисления проведены для куб., гексагональной, тетрагональной и орторомбической структур, и полученные результаты сведены в таблицы. Обе теории дают хорошее совпадение с эксперим. данными для простых структур некоторых элементов, а именно: Cu, Ag, Au, Pb, Pt, Fe, W, V, C, Si, Be, Ti, Mg, Zn, Cd, Se, Te, Sn. Для гранецентрированной куб. решетки и вытянутой гексагональной плотноупакованной решетки (Zn, Cd) обе теории дают почти совпадающие результаты. В случае Se и Te найдены значительные отклонения от теории Странского, что связано с неадэкватностью теоретич. предсказаний для этих структур. Показано, что корреляция между теорией и экспериментом зависит от условий процесса кристаллизации. Наилучшее согласие найдено для сублимирующих кристаллов, поскольку сублимация представляет собой медленный процесс, происходящий при высоких т-рах, благоприятствующих равновесию. В случае металлич. кристаллов, полученных путем электроосаждения из комплексных или расплавленных солей, найдены большие отклонения от теории. Однако само по себе электроосаждение, как предполагалось, не влияет значительно на процесс кристаллизации. К. Р.

64380. О совпадении точек плавления полиморфных форм дибензоилметана и его енольных эфиров. Урусибара, Иимура, Икеда (On the coincidence of fusion points in the polymorphs of dibenzoylmethane and of its enol-ethers. Urushibara Y., Iimura F., Ikeda K.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1724—1725 (англ.)

Проведено спектральное и рентгенографич. исследование полиморфных форм стереоизомеров этилового, изопропилового и *н*-пропилового, третичного бутилового, изобутилового и *н*-бутилового эфиров дибензоилметана (I). Найдено, что ИК-спектры и рентгенограммы образцов *цис*-формы этилового и изобутилового эфира I, плавящихся при 75 и 78°, полностью отличаются от таковых для образцов *транс*-формы метилового эфира I, плавящихся соответственно при 74 и 78°. Соответствующие образцы *транс*-форм выделить в твердом состоянии из равновесной смеси не удалось, что объясняется их нестойкостью при обычных т-рах. Отмечаются трудности идентификации полиморфных форм эфиров I из-за близости спектров и рентгенограмм образцов, плавящихся при разных т-рах, но имеющих одну и ту же стереоформу. Получен новый образец I, плавящийся при 78°, путем длительного выдерживания в темноте образца, плавящегося при 71°. В. А.

64381. О возникновении игольчатых кристаллов калия. Фримель, Странский (Über die Entstehung nadelförmiger Kaliumkristalle. Friemel W., Stranski I. N.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 4, 79 (нем.)

Необходимым условием роста игольчатых кристаллов металлич. K по ранее описанной методике (РЖХим, 1956, 42517) авторы считают, предварительную обработку Cr-смесью стеклянной трубки со впаянной в нее Ag-проволокой. Загрязнение конденсирующихся капель K-соединениями, образующимися при указанной обработке, и затем неравномерное распределение примесей у поверхности растущего кристалла стимулируют преимущественный его рост по определенным направлениям. Наблюдалось в процессе роста иголок изменение направления их роста: [111] → [11$\bar{1}$] и [001] → [111]. Ю. П.

XUM

64382. Скелетные кристаллы сфалерита в халькопирите. Сугаки, Тасиро, Хаяси (黄銅鑛中の閃亜鉛鑛骸晶について. 苣木淺彦, 田代忠一, 林高朗), 岩石鑛物礦床學會誌, Гансэки кобуцу косё гаккайси, J. Japan Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologists, 1956, **40**, № 1, 12—21 (япон.; рез. англ.)

Микроскопическими исследованиями в халькопирите (Япония) обнаружены скелетные кристаллы сфалерита (СКС), образованные в результате выпадения из твердого р-ра. Проведенное термич. изучение СКС показало, что при нагреве до 400° в течение 24 час. изменений в кристаллах не происходит. В интервале 425—450° в течение 24 час. СКС частично поглощаются халькопиритом и полностью исчезают при 480—515° (в зависимости от месторождения). Нагреванием до т-р от 475 до 530° получены твердые р-ры халькопирита и сфалерита. В. Г.

64383. Новый метод получения монокристаллов сульфида кадмия. Грийо (Nouvelle méthode de préparation de monocristaux de sulfure de cadmium. Grillot Edmond), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 6, 779—781 (франц.)

Предложен упрощенный метод изотермич. выращивания кристаллов CdS. В трубчатой печи с т-рой $\leqslant 1000°$ создается слабый градиент т-р между областью нахождения CdS и плоской поверхностью дна кварцевой трубки. За несколько часов на дне трубки образуются пластинки сублимированного CdS площадью в несколько *см*² и толщиной в несколько *мм*, состоящие из небольшого числа сросшихся монокристаллов, которые легко отделяются друг от друга. Гексагональная ось кристаллов перпендикулярна основанию пластинки (дну трубки). Сублимация производится в инертной атмосфере (H_2S, H_2, N_2). Полученные таким способом кристаллы сильно отличаются от полученных синтезом в газовой фазе: у них сильно развита грань (001), они легко раскалываются параллельно оси L_6 и легко полируются параллельно и перпендикулярно этой оси, дают четкие рентгенограммы даже при малых углах и обладают характерной люминесценцией. А. Х.

64384. Зонная плавка разлагающихся соединений. Бомгард, Крёгер, Винк (Zone melting of decomposing solids. Boomgaard J. van den, Kröger F. A., Vink H. J.), J. Electronics, 1955, **1**, № 2, 212—217 (англ.)

Описывается видоизменение метода зонной плавки для соединений, один или оба компонента которых летучи. Если скорости испарения обоих компонентов одинаковы, то используют обычную методику, если же, как обычно, эти скорости сильно различаются, то плавка ведется в закрытом сосуде под давлением насыщ. пара более летучего компонента p_1, соответствующего миним. т-ре системы T_p. Если требуемое для зонной плавки p_1 меньше 1 *атм*, то процесс ведут в открытом сосуде, вдувая инертный газ через конец сосуда, где $T = T_p$. При очищении зонной плавкой от посторонних примесей наличие пара летучего компонента играет незначительную роль. Удаление избытка одного из компонентов (отклонение от стехиометрич. состава) более сложно. Сегрегация стремится обогатить расплав избыточным компонентом, тогда как взаимодействие пара с расплавом стремится сохранить состав расплава неизменным и соответствующим данной т-ре T (пл.) и давлению. Равновесный состав расплава (отличный от стехиометрич. состава при т-ре T (пл.) зависит от соотношения скоростей обоих процессов, которое определяется скоростью перемещения зоны. Кристаллы, выросшие из расплава при охлаждении до основной т-ры T_b уже не будут в равновесии с паром, что вызовет миграцию компонентов в кристалле, которая захватит тем меньший поверхностный слой, чем меньше T_b. Поэтому T_b снижается насколько возможно, но должно оставаться $> T_p$. Меняя T_p и тем самым p_1 получают кристаллы различного состава. Н. Ю.

64385. Ориентированные выросты Ag_2S на монокристаллах CdS, активированных серебром. Вильке (Orientierte Ag_2S-Aufwachsungen in silberaktivierten CdS-Einkristallen. Wilke Klaus-Thomas), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 22, 603—604 (нем.)

При сублимации CdS с примесью Ag_2S образуются монокристаллы CdS, в решетку которых входит до $5 \cdot 10^{-5}$ вес. % Ag. Избыток Ag_2S выделяется в виде ориентированных выростов на поверхности монокристалла CdS. Форма этих выростов зависит от содержания Ag (в вес. %): $6 \cdot 10^{-5}$ — единичные прямоугольники, $9 \cdot 10^{-5}$ — многочисленные мелкие кубики, $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ — крупные деформированные треугольники, $2 \cdot 10^{-4}$ — кубики с округленными вершинами, $5 \cdot 10^{-4}$ — многочисленные треугольники, $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ — сильно деформированные треугольники, $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ — многочисленные крупные прямоугольники, $1 \cdot 10^{-2}$ — бесструктурные блестящие слои. При сублимации Ag_2S на кристалл CdS образуются не ориентированные кристаллы, а тонкий блестящий бесструктурный слой. Сделан вывод, что ориентированные кристаллы образуются в результате разделения на фазы при охлаждении твердого р-ра CdS — Ag_2S, который образуется при высокой т-ре. Ag_2S выделяется в виде ромбич. модификации. А. Х.

64386. К механизму роста кристаллов закиси меди при высокой температуре. Андриевский А. И., Мищенко М. Т., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 1, 81—83

Произведены микрофотографич. наблюдения над изменением структуры слоя Cu_2O в процессе длительного выдерживания на воздухе при 1020°. Установлено, что рост кристаллов Cu_2O происходит в результате рекристаллизации, которая прежде всего протекает на наиболее мелкозернистых участках слоя. При этом положение межкристаллич. промежутков новой более крупнозернистой структуры не зависит от их положения в прежней структуре. При наличии материнской меди механизм роста зерен Cu_2O не отличается от описанного. Измерения показывают, что при таком механизме, т. е. когда в-во мелких зерен распределяется между несколькими соседними более крупными зернами, поверхность раздела зерен уменьшается сильнее, чем при простом присоединении мелких зерен к более крупным. А. Х.

64387. Монокристаллы окислов переходных элементов, полученные методом плавления в пламени. Скотт (Single crystals of the oxides of the transition elements by the flame fusion method. Scott E. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2459 (англ.)

Кристаллические були диам. 0,8 *см* и длиной 2—5 *см* простых окислов и двойных систем окислов двухвалентных металлов, а также були ферритов и алюминатов были получены несколько измененным методом Вернейля. (Изменения сводились к уменьшению отверстия форсунки и повышению давления газа.) Ориентировка кристаллов проверялась съемкой методом Лауэ. Из рентгенограмм порошков установлено, что все полученные соединения, за исключением окиси алюминия, имеют состав, отклоняющийся от стехиометрич. (напр., $Co_{0,9}O$). Эти отклонения автор объясняет дефектами в сверхструктурной решетке из атомов металла. Всего исследовалось 16 соединений, из которых 8 имеют структуру шпинели, 5 — структуру каменной соли, 2 — структуру корунда и одно — структуру гаусманита. Л. И.

64388. О текстурах слоев, напыленных в вакууме на поверхность твердого тела. Румш М. А., Зим-

кина Т. М., Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 4, 33—49

Проведено электронографич. исследование слоев PbS, нанесенных на гладкие аморфные подкладки путем конденсации в вакууме и в различных газах при малых давлениях. Найдено несколько типов текстур, в том числе с наличием двух осей и с наличием ограниченности в расположении кристалликов. Детально обсуждаются причины их возникновения. Н. Ш.

64389. Получение тонких пленок $BaTiO_3$ путем испарения. Фелдман (Formation of thin films of $BaTiO_3$ by evaporation. Feldman Charles), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 5, 463—466 (англ.)

Сегнетоэлектрические пленки $BaTiO_3$ (**I**) получают сублимацией в вакууме ($<5\cdot10^{-5}$ *мм* рт. ст.) на Pt-подложку с последующей термообработкой на воздухе. Смоченный спиртом порошок **I** наносят на W-нить, нагреваемую током. При испарении **I** разлагается на BaO и TiO_2, которые оседают на Pt-пластинке и после термообработки на воздухе при т-ре $\sim$1000° образуют пленки **I** толщиною 1—2 μ. Рентгенографически установлено, что пленка состоит в основном из кристаллов типа перовскита тетрагональной модификации и содержит в небольшом кол-ве несегнетоэлектрич. кристаллы гексагональной модификации. Электронномикроскопически установлено, что размеры зерен пленки, полученной при 1300°, равны 1000—5000 А. Диэлектрич. свойства пленок близки к свойствам керамич. **I** и зависят от условий термообработки. Г. Г.

64390 Д. Определение кристаллической структуры $BaZn_5$ и $SrZn_5$. Конант (Crystal structure determination of $BaZn_5$ and $SrZn_5$. Conant John Wesley. Doct. diss. State Univ. Iowa, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2027—2028 (англ.)

64391 Д. Инфракрасный спектр гипса $CaSO_4\cdot2H_2O$. Хасс (The infrared spectrum of gypsum, $CaSO_4\cdot2H_2O$. Haas Marvin. Doct. diss. Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2245 (англ.)

64392 Д. Экспериментальное определение распределения электронной плотности в металлическом литии. Сплитстон (An experimental determination of the electron density distribution in metallic lithium. Splitstone Paul Leroy. Doct. diss. Ohio State Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2033 (англ.)

См. также: Рентгеногр., электроногр. исслед. 64442, 64604, 64609, 64667, 64674—64678, 64686, 64687, 64691, 64740, 65131, 65142—65144, 65683, 65764; 18823Бх. Магнитный резонанс 64254—64259. Термодинамика кристаллов 64430, 64440, 64448. Магнитные св-ва кристаллов 64451; 18817Бх. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 64223, 64242, 64272, 64274, 64280. Рост кристаллов 64441; 18733Бх. Приборы и оборудование 65414, 65421, 65429—65437. Др. вопр. 65735.

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

64393. Основы применения методов статистической механики к необратимым процессам в газовой системе низкой плотности. Йомоса (低密度ガス體系における非可逆過程に對する統計運動學的方法の基礎. 右衛門佐重雄), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, №76, 1—12 (япон.)

С квантовомеханич. точки зрения обсуждаются и обосновываются методы расчета необратимых процессов, предложенные в предыдущих работах автора (РЖХим, 1956, 31865, 31868). Л. Л.

64394. Поведение жидкостей с квазисферическими молекулами. IV. О правилах Трутона и Хильдебрандта. Хаман (The behaviour of fluids of quasi-spherical molecules. IV. Concerning Trouton's and Hildebrand's rules. Hamann S. D.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 1, 21—25 (англ.)

На основе результатов предыдущей работы (часть (VII, РЖХим, 1956, 3301) исследуются правила Трутона [Pictet R., Ann. Chem. (Phys.), 1876, (5), **9**, 180; Trouton F., Philos. Mag., 1884, 51, 18, 54) и Хильдебрандта (Hildebrandt J. H., J. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**, 970) с использованием потенциала Леннард-Джонса 12—6 и 28—7. Показана бо́льшая общность правила Хильдебрандта. Е. Б.

64395. Атомное распределение в жидком гелии. Бомонт, Рики (Atomic distribution in liquid helium. Beamont C. F. A., Reekie J.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A228**, № 1174, 363—376 (англ.)

Измерено угловое распределение интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного образцом жидкого He при 4,20—1,27°. При всех т-рах максимум дифракционного кольца найден в направлении $\sim$28,5°. Распределение интенсивности в зависимости от $s = (4\pi/\lambda)\sin\vartheta$ качественно сходно для всех т-р ниже 3°; некоторое отклонение замечено лишь при 4,20°. Детальный анализ проведен для 2,06 и 4,20°; для этих т-р рассчитаны структурный фактор и функция атомного распределения (приводятся графики). Описана аппаратура для измерения рентгеновского рассеяния при низких т-рах. Е. Б.

64396. Уравнение политропы реальных газов. Малич (Jednačina politrote stvarnih gasova. Malic Dragomir), Tehnika, 1955, **10**, № 12, 1762—1763 (хорв.)

Популярный вывод ур-ния политропы идеальных и реальных газов с поправками на неидеальность с учетом сил притяжения. Показатель политропы выражен через некоторую определенную формально теплоемкость, c_p и c_v. С. Ш.

64397. К обобщению теоремы соответственных состояний. Часть III. Критический коэффициент, плотность насыщенных паров и теплоты испарения. Ридель (Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zusätnde. Teil III. Kritischer Koeffizient, Dichte des gesättigten Dampfes und Verdampfungswärme. Riedel L.), Chem. Ingr Techn., 1954, **26**, № 12, 679—683 (нем.)

В рамках развиваемой автором теории (части I, II, РЖХим, 1956, 38963, 46251) зависимость крит. коэфф. $K = RT_{кр}/p_{кр}V_{кр}$ от крит. параметра $\alpha_к$ выражается соотношением $K = 3{,}72 + 0{,}26\ (\alpha_к - 7)$ с точностью для большинства в-в $\pm 2\%$. Для оценки молярной теплоты испарения предложено использовать ур-ние Клапейрона — Клаузиуса в форме $W = T_{кр}R\vartheta\alpha(Z'' - Z')$, где $\alpha = (T/p)(\partial p/\partial T)$ — коэфф., определяемый по кривым давления, Z'' и Z' — величины pV/RT («факторы сжимаемости» по амер. терминологии) для насыщ. пара и жидкости соответственно. Табулированы значения Z'', $W/T_{кр}$ и α для $\alpha_к = 6$, 7 и 8 и $\vartheta = 0{,}4$; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9. Согласно результатам I и II части $Z' = \pi\varphi'/k\vartheta$. Предложена ф-ла для расчета энтропии испарения в нормальной точке кипения; рассмотрена связь теории с известным правилом для расчета энтропии испарения (Hildebrandt J. H., J. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**, 970). Рассмотрена связь параметра $\alpha_к$ с характером межмолекулярных сил. Е. Б.

64398. Обобщение теоремы соответственных состояний. Ридель (Eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Riedel L.), Allgem. Wärmetechnik, 1955, **6**, № 11, 230—233 (нем.)

См. пред. реф.

64399. Перенос энергии при столкновениях в парах хлорированных метанов. Сетт, Бусала, Хаб-

XUM

бард (Energy transfer by collisions in vapors of chlorinated methanes. Sette D., Busala A., Hubbard J. C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 787—793 (англ.)

Измерены скорости ультразвука V частоты f 0,2—2,0 *Мгц* при 30° в CH_3Cl (2,7—100), CH_2Cl_2 (1,3—28), $CHCl_3$ (2,9—13,9) и CCl_4 (1,5—12,1); в скобках указаны интервалы давлений в *см* рт. ст., при которых производились измерения. «Идеализация скорости», т. е. учет неидеальности, производился по ф-ле $V/V_{uд} = 1 + p \times \times \{B/RT + [dB/dT + (RT/2C_p^0)\, d^2B/dT^2/C_v^0\} = 1 - \alpha p$, где V — скорость, наблюдаемая экспериментально; C_p^0 и C_v^0 — «идеальные» теплоемкости, экстраполированные к низкой частоте; B — второй вириальный коэфф. «Факторы идеализации» α при низких давлениях удовлетворительно ложатся на прямую, если по оси ординат откладывать число атомов Cl, замещающих H в исследованных в-вах. Времена релаксации $\tau \cdot 10^8$ сек. равны: для CH_3Cl 18,5, для CH_2Cl_2 9,46 и 0,195, для $CHCl_3$ 1,35, для CCl_4 2,08. Таким образом, во всех исследованных в-вах, за исключением CH_2Cl_2 при столкновениях возбуждается одно нормальное колебание, тогда как в CH_2Cl_2 могут возбуждаться два таких колебания. Е. Б.

64400. Взаимная диффузия в газообразных системах BF_3—CCl_4 и BCl_3—CCl_4. По (Interdiffusion in the gaseous systems: BF_3—CCl_4 and BCl_3—CCl_4. Raw C. J. G.), J. Chem., Phus., 1955, **23**, № 5, 973 (англ.)

Методом Стефана (Partington. An advanced Treatise on physical chemistry. Longmans, Green and Company, London, 1949, Vol. 1) найдены следующие коэфф. взаимной диффузии D при 30 + 0,05° и 1 *атм*: для BF_3—CCl_4 0,045 $см^2\,сек^{-1}$, для $BCl_3 - CCl_4$ 0,034 $см^2\,сек^{-1}$. По эмпирич. правилу $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}$ и $\sigma_{ij} = {}^1/_2(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$, где ε, σ — параметры потенциала 12—6 Леннард-Джонса (E — максимум энергии притяжения между двумя молекулами газа, σ — диаметр столкновения), найдены значения, хорошо согласующиеся с опытом. Для определения E и σ BF_3, BCl_3 и CCl_4 использованы литературные данные по вязкости этих газов. Е. Б.

64401. Энергия активации самодиффузии и вязкости расплавленных металлов. Грбек (Aktivační energie při vazkosti a samodifusi roztavených kovů. Hrbek Antonín), Huthické listy, 1956, **11**, № 3, 164—168 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Предложены ф-лы для расчета самодиффузии и вязкости расплавленных металлов при различных т-рах. Обзор. Библ. 44. назв. Е. Б.

64402. Протонная релаксация в чистых жидкостях и в жидкостях, содержащих в растворе парамагнитные газы. Кьяротти, Кристиани, Джулотто (Proton relaxation in pure liquids and in liquids contaning paramagnetic gases in solution. Chiarotti G., Cristiani G., Giulotto L.), Nuovo cimento, 1955, **1**, № 5, 863—873 (англ.; рез. итал.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 39929), найдены следующие значения времени протонной релаксации T_1 (в сек.) в жидкостях, не содержащих кислорода в р-ре: вода 3,6; этиловый спирт 3,5; метиловый спирт 8; этиловый эфир 14,5; ацетон 15; циклогенсан 6,5; уксусная к-та 3,8; бензол 19; хлорбензол 15; нитробензол 6,5; анилин 2,4; толуол 12,5; глицерин 0,025; муравьиная к-та 8. Теория (Bloembergen N. и др., Phys. Rev., 1947, **71**, 466; Bloembergen N. и др., Nature, 1947, **160**, 475; Bloembergen N., Nuclear magnetic relaxation. The Hague, 1948) хорошо согласуется с опытом для воды, тогда как T_1 бензола, хлорбензола и нитробензола больше полученных теоретически. Обсуждены следующие возможные причины расхождений: квазикристаллич. структура жидкости, влияние ассоциаций и микровязкости (отклонений от ф-лы Стокса, обусловленных микроскопичностью молекул). Исследовано также влияние растворенных в жидкостях парамагнитных газов O_2 и NO на время релаксации. Графики величин $1/T''_1 = 1/T_1 - 1/T'_1$, где T_1 — время релаксации жидкости, содержащей O_2 и NO, T'_1 — то же для чистой жидкости, в зависимости от конц-ий газов представляют собой прямые под углами к оси конц-ий, убывающими в следующей последовательности: для р-ра O_2 нитробензол, вода, этиловый спирт, бензол, хлорбензол; для р-ра NO нитробензол, бензол, хлорбензол. Эффективный магнитный момент O_2 в р-ре того же порядка, что и полученный из измерений магнитной восприимчивости газа, и не зависит от р-рителя. Эта же величина для NO значительно меньше (порядка 0,1—0,5 μ_B) полученной из измерений восприимчивости газа и растет с уменьшением полярности р-рителя. Такое поведение эффективного магнитного момента NO связывается со взаимодействием орбитального магнитного момента с неоднородным локальным электрич. полем р-рителя. Е. Б.

64403. Зависимость вязкости от давления для 26 чистых веществ. Кусс (Das Viskositāt-Druckverhalten von 26 Reinsubstanzen. Kuss Eduard), Kolloid-Z., 1956, **145**, № 2, 112—113; Diskuss, 113—114 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 46264.

64404. О структурной вязкости жидкокристаллического *n*, *n'*-азоксианизола. Петер, Петерс (Über die Strukturviskosität des kristallin-flüssigen p-p'Azoxyanisols. Peter S., Peters H.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **3**, № 1—2, 103—125 (нем.)

На капиллярном вискозиметре исследованы свойства *n*, *n'*-азоксианизола в интервале 119—154° при течении со скоростями сдвига 60—18000 $сек^{-1}$. В жидкокристаллич. состоянии при 118—135,4° это в-во обнаруживает при скоростях сдвига, меньших 10 000 $сек.^{-1}$ переменную вязкость (монотонное падение с ростом скорости сдвига, тем более крутое, чем ниже т-ра), а при больших скоростях сдвига ведет себя как ньютоновская изотропная жидкость. Энергия активации вязкого течения для жидкокристаллич. фазы равна 2,9 *ккал/моль*. а для изотропной 5,6 *ккал/моль*. Методом наблюдения проходящего светового луча при различных т-рах измерена скорость процесса упорядочения, связанного со сдвигом в жидкокристаллич. состоянии, а также скорость процесса разупорядочения, обусловленного сдвигом и магнитным полем. Найдено, что явление упорядочения в магнитном поле имеет характер, отличный от упорядочения при течении. Как процесс упорядочения, так и процесс разупорядочения, обусловленный сдвигом, протекают по схеме р-ции первого порядка. Найдены константы ур-ний, описывающих эти процессы, для нескольких т-р. Обсуждается связь процессов упорядочения и разупорядочения с наблюдаемой вязкостью (в предположении кинетич. равновесия при течении). Е. Б.

64405. Вязкое течение расплавов «жестких анизотропных» молекул. Аль-Махди, Убеллодё (Viscous flow in melts of «rigid anisotropic» molecules. Al-Mahdi A. A. K., Ubbellohde A. R.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 3, 361—368 (англ.)

Исследовалась вязкость фенантрена, аценафтена, 2,3- и 2,6-диметилнафталинов. Вблизи точек плавления у последних трех в-в обнаруживается отклонение от линейности на графиках $\lg\eta - 1/T$, где η — вязкость, T — абс. т-ра. Аналогичные отклонения обнаружены

и для текучести $1/\eta$ в зависимости от уд. объема. Обсуждены возможные причины этих отклонений. Е. Б.

64406. Уравнение упругости пара жидкого гелия. **Клемент, Логан, Гафни** (Liquid helium vapor pressure equation. Clement J. R., Logan J. K. Gaffney J.), Phys. Rev., 1955, **100,** № 2, 743—744 (англ.)

Принятая в настоящее время «шкала 1948 года», определяющая т-ру T в области ниже 5,2° по упругости p пара жидкого He, не является точной. Отклонения от термодинамич. шкалы составляют $\sim$0,01° при 2,2 °K и $\sim$0,02° при 4,9°K. Авторы, используя данные ряда работ, составили эмпирич. ур-ние (с 7 постоянными), описывающее зависимость $p(T)$ во всей области ниже крит. точки He. С помощью электронной машины по этому ур-нию рассчитаны таблицы $T - p$ (в области $0{,}66 \leqslant T \leqslant 5{,}20$ °K, с интервалом 0,01°). Однако в примечании, сделанном в корректуре, авторы указывают, что еще более новые данные расходятся с предложенным ур-нием (максим. отклонение 0,005°). Производится доработка таблиц $T - p$. Р. Ч.

64407. Структура этилового спирта в стеклообразном и жидком состояниях. Фойгтлендер-Тецнер (Die Struktur des Äthylalkohols im glasigen und flüssigen Zustande. Voigtlaender-Tetzner G.), Naturwissenschaften, 1955, **42,** № 4, 95—96 (нем.)

В результате анализа кривых рентгеновского рассеяния жидкого ($t = -75°$) и стеклообразного (переохлажденного, $t = -150°$) этилового спирта (метод см. РЖХим, 1955, 33893) автор приходит к выводу, что в стеклообразном этиловом спирте цепи из молекул C_2H_5OH расположены параллельно. В жидком C_2H_5OH расположение цепочек такое же, как и в стеклообразном. В обоих случаях полученная структура соответствует образованию небольших кристаллов. Е. Б.

64408. Максимум отношения плотностей тяжелой и легкой воды. Гроссман-Дёрт (Maximum des Dichteverhältnisses von schwerem zu leichtem Wasser. Grossmann-Doerth U.), Z. Naturforsch., 1956, **11a,** № 3, 254—255 (нем.)

С целью сопоставления с результатами других авторов (Schrader R., Wirtz K., Z. Naturforsch., 1951, **6a,** 220; Chang T. L., Tung L. H., Nature, (London), 1949, **163,** 737) продолжены (РЖХим, 1956, 25046) до 70° измерения плотности ρ тяжелой воды. При 95° ($\pm$5°) установлен максимум величины $\rho_{D_2O}(T)/\rho_{H_2O}(T)$. Ниже 95° результаты совпадают с данными названных авторов, а выше — расходятся за пределами ошибок эксперимента. Е. Б.

64409. Интерференционная картина линии W — K_α жидкой сурьмы. Хендус, Мюллер (Das W -K_α-Interferenzbild des flüssigen Antimons. Hendus H. Müller H.), Z. Naturforsch., 1955, **10a,** № 3, 254—255 (нем.)

Приведены рентгеновские снимки жидкой (645°) сурьмы; наблюдения согласуются с прежними (Hendus H., Z. Naturforsch., 1948, **3a,** 416). Описана методика. Е. Б.

64410. Изменение показателя преломления органических жидкостей в широком интервале температур. Никитина А. Н., Сафонова В. М., Ж. физ. химии, 1955, **29,** № 2, 356—358

В результате измерения показателя преломления некоторых органич. жидкостей при различных т-рах на описанной ранее аппаратуре (Никитина А. Н., Обреимов И. В., Изв. АН СССР, сер. физ., 1950, **14,** 557) установлено, что молекулярная рефракция четыреххлористого углерода, дихлорэтана, тетрахлорэтилена, дициклопентадиена, циклогексана и *н*-гептана линейно зависит от т-ры; а *н*-октана и *н*-гексана — более сложным образом. Е. Б.

64411. Ультразвуковая релаксация в нормальном пропиловом спирте. Лайон, Литовиц (Ultrasonic relaxation in normal propyl alcohol. Lyon T., Litovitz T. A.), J. Appl. Phys., 1956, **27,** № 2, 179—187 (англ.)

Импульсным методом (РЖХим, 1955, 25727) измерены скорости и поглощение ультразвука в *н*-пропиловом спирте при т-рах от 0 до —155° и частотах от 1 до 82 *Мгц*. Результаты, согласующиеся с литературными данными, показывают, что при малой сдвиговой вязкости имеется и объемная вязкость, причем в пределах ошибок опыта первая равна второй. При низких т-рах (при больших сдвиговых вязкостях) отмечено наличие обеих вязкостей, при этом время сдвиговой релаксации больше времени релаксации, связанного с объемной вязкостью. Для объяснения поглощения, связанного с объемной вязкостью, необходимо ввести распределение времен релаксации. Полученных данных недостаточно для решения вопроса о том, какое из времен релаксации распределено, однако естественно предположить, что это распределение связано с распределением энергии активации элементарных молекулярных процессов. Простейшая функция распределения (функция равна нулю всюду, кроме некоторого конечного интервала, где она постоянна) дает плохое согласие с опытом при очень высоких вязкостях. Предложена теория релаксации; рассмотрены случаи одного времени релаксации и распределения времен релаксации (на основе идей теории диэлектрич. релаксации Фрёлиха). Для конкретных оценок принята охарактеризованная выше простейшая функция распределения. Е. Б.

См. также: Термодинамика 64423—64426, 64434, 64436, 64437, 64439, 64440, 64469. Межмол. взаимодействие 64205—64207, 64210, 64265—64271, 64277, 64278. Др. вопр. 64159, 64160, 64213

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

64412. Измерение масс ионов при помощи электрических полей. Фикс В. Б., Докл. АН СССР, 1956, **106,** № 4, 645—646

Описан принцип метода разделения ионов по массам в электрич. поле. В электрич. поле можно разделить по массам ионы, обладающие одинаковыми начальными импульсами. Схема масс-спектрометра, основанная на этом принципе, включает источник, создающий ионы с одинаковыми импульсами. Электронный пучок периодически создает ионный пакет между двумя сетками, на которые в периоды выключения электронного пучка подается ускоряющее напряжение. Для разделения ионов по массам можно применить различные электростатич. анализаторы. В. Л.

64413. Производство радиоизотопов. Часть I. Рапп (Production of radioisotopes. Part I. Rupp A. F.), Chemistry, 1956, 29, № 5, 35—43 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 37416.

64414. Анализ и получение стабильных изотопов. Рот (Analyse et préparation des isotopes stables. Roth M.), Chim. analyt., 1956, 38, № 1, 3—14 (франц.)

Обзор; описаны основные принципы масс-спектрометрического анализа и различные методы разделения стабильных изотопов. В. Л.

64415. Изотопный спектральный анализ. Стриганов А. Р., Успехи физ. наук, 1956, 58, № 3, 365—414

Обзор. Библ. 42 назв. М. П.

64416. Соосаждение цезия с дипикриламинатом тетраметиламмония. Коренман И. М., Лебедев О. Л., Сообщ. о науч. работах Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1955, вып. 2, 42—45

Изучено соосаждение микрокомпонента Cs с тетраметиламмонием (I) при осаждении I дипикриламином. Содержание Cs определялось радиометрически по изотопу Cs^{134}. Осаждение и соосаждение заканчивается в течение $\leqslant 5$ мин.). При повышении т-ры соосаждение уменьшается (до нуля при 65°), что указывает на адсорбционный характер процесса. С ростом конц-ии дипикриламина соосаждение увеличивается; увеличение конц-ии Cs уменьшает процент соосаждения. Исследовано влияние природы амина (I, триметиламин, диметиламин) на соосаждение. Найдено, что при увеличении мол. веса катиона (диметиламин, триметиламин, I) процент соосаждения увеличивается. В. Ф.

64417. Частичное разделение Na^{22} и Na^{24} методом ионообменной хроматографии. Бетс, Гаррис, Стивенсон (The partial separation of Na^{22} from Na^{24} by ion exchange chromatography. Betts R. H., Harris W. E., Stevenson Margaret D.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 1, 65—74 (англ.)

Исследовалось хроматографич. разделение изотопов Na^{22} и Na^{24} в форме хлоридов на катионите дауэкс-50 в колонке из стекла пирекс длиной 107 *см*, внутренним диам. 0,90 *см*, которая заполнялась 36 *г* воздушно-сухого катионита в водородной форме емкостью 3,54 *мг-экв* со средним диам. зерна 25μ. Для промывания применялась 0,7 *M* HCl. Головные фракции обогащались Na^{24}, хвостовые — Na^{22}. Опыты проводились при т-рах 5,5; 24,8; 48,4 и 67,8°, которым соответствовало максим. разделение (в %) : 10; 8; 2 и 3; уменьшение разделения с ростом т-ры объясняется конвекционным перемешиванием р-ра. В. Л.

64418. Концентрирование изотопов лития методом электромиграции в расплавленной фазе. Шемла (Concentration des isotopes du lithium par électromigration en phase fondue. Chemla Marius), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 11, 1450—1452 (франц.)

В продолжение работ (РЖХим, 1956, 12333, 46288) исследовалось разделение изотопов Li^7 и Li^6 методом электромиграции в расплавленной фазе. Полоса асбестовой бумаги 40 × 1,5 *см* пропитывалась смесью 55% KNO_3 + 45% $NaNO_3$, с одного края полосы наносилось 15 *мг* $LiNO_3$ и при 300° расплав подвергался электролизу (620 *в*, 150 *ма*). За 2 часа пятно $LiNO_3$ переместилось вдоль асбестовой полосы на 20 *см* при градиенте напряжения 16 $в см^{-1}$, отношение $Li^7:Li^6$ на переднем крае пятна снизилось до 5,0 против 11,5 в естественной смеси изотопов Li. Расстояние между максимумами на кривых распределения Li^7 и Li^6 вдоль пятна около 6 *мм*, откуда относительное различие в подвижностях ионов этих изотопов равно 0,03, тогда как теоретич. расчеты (РЖХим, 1956, 46288) дают значение 0,06. В. Л.

64419. Концентрирование тяжелого углерода термодиффузией метана. II. Хорибэ, Нисидзава (メタンの熱擴散による重炭素の濃縮. 第 2 報. 堀部純男, 西澤澄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 7, 25—28 (япон.)

Описана улучшенная установка для концентрирования C^{13}. Сообщение I см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1952, **73**, 76.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 13768. Katsurai T.

64420. Микросинтез диметилрадиобериллия 7. Мюксар, Мелле, Яворский (Sur une microsynthèse de diméthylradiobéryllium 7. (Note de laboratoire). Muxart Roland, Mellet Robert, Jaworsky Richard), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 445—446 (франц.)

Описан метод микросинтеза $(CH_3)_2Be^7$ (I) (в кол-ве ~5*мг*) по описанной ранее р-ции (Лавров, Ж. Р. Ф.Х.О., 1884, **16**, 93). Be^7 в порошке смешивается с порошкообразным Au и дегазируется в вакууме (10^{-5} *мм* рт. ст.) при 400°. Затем вводится сухая дегазированная $(CH_3)_2Hg$ и реактор нагревается до 125°. Р-ция продолжается ~72 часа. Избыток $(CH_3)_2Hg$ удаляется отгонкой в вакууме, затем I сублимируется при 100° и переводится во второй сосуд, содержащий Au, где при 60° из I удаляется Hg. Для анализа I разлагают влажным N_2 и выделившийся CH_4 определяют сожжением. Выход I (после первой сублимации) ~55%. Окончательный выход после ряда очисток ~35%. В. Л.

64421. Графический метод расчета ускоряет планирование производства изотопов. Россин, Биллербек, Деликейт, Уэндлинг, Гофман, Рид (Graphical method speeds production scheduling of radioisotopes. Rossin A. D., Billerbeck C. J., Delicate W. S., Wendling A. W., Hoffman A. S., Reid R. C.), Nucleonics, 1955, **13**, № 10, 80—82 (англ.)

Описан графич. метод определения активности радиоизотопов (РИ), накапливающихся в в-ве, облучаемом в реакторе на любом этапе производственного процесса. Контейнеры с облучаемым материалом периодически передвигаются в канале реактора от периферии к центру активной зоны, где заканчивается процесс. Число атомов РИ N, накопившихся к моменту времени t, выражается ф-лой $N = (\Phi n\sigma/\lambda)\ [1 - \exp(-\lambda t)] + N_0 \exp(-\lambda t)$, где Φ — интенсивность потока нейтронов в данной точке канала реактора, n — конц-ия атомов мишени, σ — микроскопич. сечение ядерной р-ции образования РИ, λ — константа распада РИ, N_0 — число атомов РИ, имеющееся к началу облучения в данной точке канала. Величина Φ определяется экспериментально, затем строится график накопления активности в каждой точке канала реактора в зависимости от начальной активности РИ, пропорциональной N, за время между двумя передвижками контейнеров в канале. С помощью этого графика определяется оптимальный режим работы. В. Л.

64422 П. Концентрирование тяжелой воды. Брун, Раннерс (Fremgangsmåte for fremstilling eller oppkonsentrering av tungt vann. Brun Jomar, Randers Gunnar). Норв. пат. Kl. 12i—13 № 84254, 20. 09.54 (норв.)

Приведена принципиальная схема многоступенчатой установки для обогащения воды фракцией D_2O. М. П.

См. также: Получение 65667. Радиоактивн. св-ва 64167, 64168, 64171, 64172. Введение в молекулу 64541, 64551, 64552, 64813, 64814. Изотопные эффекты 64408, 64815. Изотопный обмен 64499, 64534, 64547. Измерение активности 65402, 65427, 65475. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 64697; в физ. процессах 64333; в биохимии 18727Бх, 18735Бх, 18736Бх, 18893Бх, 18895Бх, 18929Бх, 18948Бх, 18980Бх, 18981Бх, 19021Бх, 19026Бх, 19039Бх, 19042Бх, 19049Бх, 19054Бх, 19055Бх, 19061Бх, 19065Бх, 19067Бх, 19087Бх, 19119Бх, 19158Бх, 19165Бх, 19173Бх, 19184Бх, 19228Бх, 19230Бх, 19235Бх, 19249Бх, 19255Бх, 19265Бх, 19266Бх, 19274—19278Бх, 19284Бх, 19290Бх, 19294—19298Бх, 19305Бх, 19307Бх, 19308Бх, 19314Бх, 19325Бх, 19330Бх, 19337Бх, 19342Бх, 19343Бх, 19345Бх, 19349Бх, 19363Бх, 19364Бх, 19368Бх, 19370Бх, 19407Бх, 19410Бх, 19422Бх, 19423Бх, 19425Бх, 19466Бх, 19480Бх, 19500Бх, 19523Бх, 19534Бх, 19535Бх; в пром-сти 65711, 65759, 65926, 66729, 66985, 67010—67014, 67017, 67127, 67228, 67415; в аналит. химии 65186, 65229—

65231, 65257, 65259. Изотопы в геохимии 64712, 64716, 64717, 64720, 64766, 64770. Др. вопр. 64319, 64538, 64550, 64610, 65180, 65450, 65451, 65453, 65484, 65512

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

64423. Новый подход к описанию неравновесных процессов. Бергман, Лебовиц (New approach to nonequilibrium processes. Bergmann Peter G., Lebowitz Joel L.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 578—587 (англ.)

В классич. приближении развивается новый способ описания необратимых процессов, происходящих в системе, которая так взаимодействует со своим окружением, что возможно построение гиббсовых ансамблей. Предполагается, что возможно достаточно точное описание взаимодействия системы с резервуарами с помощью импульсных взаимодействий системы с этими резервуарами, которые обладают бесконечными тепловыми емкостями, бесконечным числом степеней свободы, исчезающей теплопроводностью и состоят из тождественных невзаимодействующих частей, подчиняющихся канонич. распределениям, характеризуемым определенными т-рами. Используя равенство между сечениями прямых и обратных процессов, автор доказывает возрастание общей энтропии, убывание свободной энергии до абс. минимума, соответствующего канонич. распределению при т-ре одного резервуара. Показано, что полученный ансамбль подчиняется обобщенному интегро-дифференциальному ур-нию Луивилля в Г-пространстве, содержащему дополнительный интегральный стохастич. член, описывающий взаимодействие с резервуарами. Внутренняя динамика введенной системы полностью описывается ее гамильтонианом. При произвольном начальном распределении ансамбль, как показано, приближается к канонич. распределению при наличии одного резервуара и к стационарному неравновесному распределению при наличии нескольких резурвуаров с различными т-рами. Доказана выполнимость соотношений Онзагера при малых разностях т-р у резервуаров для системы, описывающейся стационарным распределением. Ю. Х.

64424. Вывод основных уравнений термомеханики непрерывных сред из статистической механики. Нолль (Die Herleitung der Grundgleichungen der Thermomechanik der Kontinua aus der statistischen Mechanik. Noll Walter), J. Rational Mech. and Analysis, 1955, **4**, № 5, 627—646 (нем.)

Математически более строго, чем ранее (Irwing Kirkwood, J. Chem. Phys., 1950, **18**, 817—829) для тензора напряжений и плотности потока тепла, интерпретируемых в форме математич. ожиданий, получено общее интегральное выражение. Предположение об одинаковости частиц не используется, поэтому в рамках предлагаемой теории не обязательно истолкование частиц как молекул или даже атомов, а возможно считать их также и элементарными частицами, а систему в целом смесью таких частиц. Отсутствие внутренних степеней свободы у элементарных частиц позволяет рассматривать лишь их поступательные степени свободы. В теории учитываются не только потенциальные внешние силы, но и внешние силы, зависящие от скоростей. В. Ц.

64425. Проблемы распределения в статистической физике. Помпея (Distribution problems related to statistical physics. Pompéia Paulus A.), An. Acad. brasileira cienc., 1955, **27**, № 2, 123—136 (англ.)

Обычно применяемое в статистич. физике представление распределения N систем (частиц) по M дискретным и одинаково возможным состояниям существенно связано с предположением, что все состояния как-то заранее заданы. Цель работы — изучение такого распределения, в котором вероятностному определению подлежали бы не только числа систем (частиц) в каждом состоянии, но и сами состояния. Показано, что гипотеза неразличимости частиц имеет принципиальное значение только в тех случаях, когда $N \gg M$. В противном случае, если число частиц на данном энергетич. уровне достаточно велико, можно, независимо от принципа Паули, получить распределение Ферми—Дирака. Л. Г.

64426. О строгом выводе статистического закона распределения. Нодзава (統計分布則の正確な導出について. I. 野澤豊吉), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 77, 8—20 (япон.)

64427. Свободные энергии и энтропии единичных ионов в водных растворах. Латимер (Single ion free energies and entropies of aqueous ions. Latimer Wendell M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 90—92 (англ.)

При помощи ур-ния Борна $\Delta F = z^2/2r\,(1 - 1/D)$ (1) для некоторых одно-, двух- и трехзарядных ионов вычислены и сопоставлены с опытными данными значения ΔF гидратации. Радиусы r водн. ионов вычислялись в соответствии с опубликованным ранее предложением (Latimer и др. J. Chem. Phys., 1939, **7**, 108) из радиусов кристаллич. ионов путем прибавления к ним 0,1 A — для анионов и 0,85 A — для катионов. Опытные значения ΔF рассчитаны из ΔH и ΔS гидратации ионов, которые найдены из теплот образования и энтропий газообразных и гидратированных ионов. Хорошее согласие опытных и вычисленных по (1) величин ΔF единичных ионов, а также сумм ΔF катиона и аниона, составляющих какой-либо электролит, наблюдается в том случае, если при вычислении опытных величин ΔS абс. значение энтропии иона H^+ при 25° принять равным —2,1 энтр. ед., что соответствует предположению Истмена (Goodrich и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4411). С возрастанием z/r для различных ионов величины ΔS гидратации линейно уменьшаются (точка разрыва имеется при переходе от одно- к двухзарядным ионам и отсутствует при переходе от двух- к трехзарядным ионам). Сделана попытка обоснования наблюдаемой зависимости ΔS гидратации от z/r путем дифференцирования ур-ния (1) по т-ре и введения предположения о наличии пропорциональности между dr/dT и r/z. Предлагается использовать эксперим. величины ΔF гидратации ионов для вычисления радиусов ионов в водн. р-рах путем применения ур-ния (1). Автор полагает, что в таком расчете учтено влияние координационных чисел и поляризации. Для некоторых ионов рассчитаны величины r для водн. р-ров и из них при помощи предложения Латимера и др. (см. 1-ую ссылку) вычислены радиусы кристаллич. ионов, которые сопоставлены с данными Паулинга, Захариазена и Гольшмидта. Хорошее согласие кристаллич. радиусов, полученных четырьмя способами, найдено для ионов слабо поляризуемых и не поляризующих воду. Н. Х.

64428. Теплоемкости меди, серебра и золота от 1 до 5°К. Корак, Гарфункел, Саттеруэйт, Уэкслер (Atomic heats of copper, silver, and gold from 1°K to 5°K. Corak William S., Garfunkel M. P., Satterthwaite C. B., Wexler Aaron), Phys. Rev., 1955, **98**, № 6, 1699—1707 (англ.)

Исследована теплоемкость Cu, Ag и Au в интервале 1—5° К. Описан калориметр с угольным термометром и автоматической регистрацией т-ры; термометр калибро-

вался по давлению паров геля. Значение коэффициента γ линейного члена в выражении для теплоемкости (*мджоуль моль*$^{-1}$*град*$^{-2}$) для Ag (0,610) и для Cu (0,668) заметно ниже величин, определенных в предыдущих работах, для Au $\gamma = 0{,}743$. Значения т-ры Дебая, θ°K: Cu 343,8; Ag 225,3; Au 164,57. Для Ag не было отмечено аномалии, указанной ранее (Keesom P. H., Pearlman N., Phys. Rev., 1952, **88**, 140). В. Г.

64429. **Теплоемкость висмута при температурах жидкого гелия. Раманатхан, Сринивасан** (Specific heat of bismuth at liquid helium temperatures. Ramanathan K. G. Srinivasan T. M.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 442—443 (англ.)

Теплоемкость C_v висмута измерена в интервале т-р 1,3—4,2°K с помощью нового вакуумного калориметра (РЖХим, 1956, 22872). Характеристич. т-ра θ увеличивается от 103,5 при 4,1°K до 120 при 2°K, оставаясь постоянной при $T < 2$° K. Зависимость атомной теплоемкости Bi от т-ры в измеренном интервале дается ур-нием $C_v = 10^{-4}$ $(0{,}114 \pm 0{,}146)\,T + (2{,}71 \pm \pm 0{,}05)\,T^3$ *кал/град.* В. Ф.

64430. **Теплоемкости фтористого лития, хлористого натрия и сульфида цинка при низких температурах. Мартин** (The specific heats of lithium fluoride, sodium chloride and zinc sulphide at low temperatures. Martin Douglas L.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 378, 751—758 (англ.)

Описан калориметр для определения теплоемкости (C_p) монокристаллов в области водородных и гелиевых т-р. Определены C_p LiF (см. также РЖХим, 1955, 11274), NaCl и ZnS (цинковая обманка) в интервале 2—30° K; точность определений $\pm 3\%$. В исследуемой области т-р $C_p \sim C_v$; результаты выражены в величинах характеристич. т-р Дебая θ. Приблизительно до 20° K C_v LiF следует закону T^3 с $\theta = 737 \pm 9$° K; выше 20° K результаты хорошо согласуются с литературными данными (Clusius K. и др. Z. Naturforsch., 1949, **4a**, 424). Для NaCl не обнаружена область применимости закона T^3. Для ZnS ниже 20° K θ возрастает при уменьшении т-ры, достигая 315° K при 8° K; при более низких т-рах θ сохраняет практически постоянное значение. Все полученные результаты хорошо согласуются с предсказаниями теории теплоемкости простых кристаллич. структур. И. Л.

64431. **Аномалия теплоемкости ферроэлектрического ниобата кадмия при температуре точки Кюри. Даннер, Пепинский** (Specific heat anomaly of ferroelectric cadmium niobate at the curie temperature. Danner H. R., Pepinsky R.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1215—1217 (англ.)

Измерена теплоемкость C_p $Cd_2Nb_2O_7$ в интервале т-р 170—220° K с помощью вакуумного адиабатич. калориметра; основные детали конструкции и методика измерений описаны ранее (Southard J. C., Brickwedde F. G., J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 4378). $Cd_2Nb_2O_7$ приготовлен спеканием при 1250° $CdCO_3$ и Nb_2O_5. В области точки Кюри найдена аномалия хода C_p. Вершина пика лежит при 193,2°K, что хорошо согласуется с т-рой точки Кюри $T_C = 193$° K. Теплота ($\Delta H = \int \Delta C_p dT$) и энтропия перехода равны соответственно 18 ± 2 *кал/моль* и $0{,}09 \pm 0{,}01$ энтр. ед. Максим. значение спонтанной поляризации, вычисленное из константы Кюри и энтропии перехода, находится в удовлетворительном согласии с эксперим. данными. В. Ф.

64432. **Калорические свойства полибутадиена 41° F и полибутадиена 122° F. Фурукава, МакКоски** (Calorimetric properties of 41° and 122° F polybutadienes. Furukawa George T., McCoskey Robert E.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1953, **51**, № 6, 321—326 (англ.)

В интервале т-р 15—330° K измерена теплоемкость двух образцов полибутадиена, полученных полимеризацией при ~5° C (первый образец) и при 50° C (второй образец). Первый образец имеет более высокую т-ру перехода в стекло (195° K), чем второй (187° K), и большую степень кристаллизуемости. Область т-р кристаллизации первого полимера лежит между 200 и 295° K, а второго — между 200—270° K. Дана таблица сглаженных значений темплоемкости, энтальпии и энтропии для интервала т-р 0—330° K. См. также РЖХим, 1954, 45618. В. С.

64433. **Удельная теплоемкость синтетических высокополимеров. IV. Поликапролактам. Маркс, Смит, Уэртингтон, Дол** (Specific heat of synthetic high polymers: IV. Polycaprolactam. Marx Paul, Smith C. W., Worthington A. E., Dole Malcolm), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1015—1019 (англ.)

Изучена теплоемкость поликапролактама (6-найлона) (I) в интервале от —20 до +280°; исследовались образцы I в виде чешуек, протянутых и непротянутых волокон и в «отожженном» состоянии. Полученные результаты сопоставлены с данными для 6-6 найлона. Авторы вычислили «теплоту плавления» в интервале 190—225°, равную ~29 *кал/г*, что значительно больше ранее приводившегося значения 12,4 *кал/г* (РЖХим, 1955, 18506). Установлено, что при комнатной т-ре кристаллизация протянутого волокна I меньше, чем непротянутого. Часть III см. РЖХим, 1955, 16102. Л. Р.

64434. **Термодинамические функции двуокиси углерода. Энтальпия, энтропия и изобарная теплоемкость от 100 до 1000° и от 50 до 1400 *бар*. Прайс** (Thermodynamic functions of carbon dioxide. Enthalpy, entropy, and isobaric heat capacity at 100° to 1000°C. and 50 to 1400 bars. Donna Price), Industr. and Engng. Chem., 1955, **47**, № 8, 1649—1652 (англ.)

На основе опубликованных эксперим. данных зависимости $P-V-T$ при высоких т-рах и давлениях (РЖХим, 1955, 1790) вычислены энтальпия, энтропия и теплоемкость при постоянном давлении CO_2 в интервале 100—1000° и 50—1400 *бар*. Вычисленные значения H, S и C_p приведены в таблицах. В. К.

64435. **Теплота образования тетрафторметана из калориметрических измерений теплоты сгорания политетрафторэтилена. Скотт, Гуд, Уоддингтон** (Heat of formation of tetrafluoromethane from combustion calorimetry of polytetrafluoroethylene. Scott D. W., Good W. D., Waddington Guy), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 245—246 (англ.)

Теплота сгорания твердого политетрафторэтилена («тефлон») (I) и смесей I с маслом определялась в калориметре с вращающейся бомбой (РЖХим, 1956, 25084). В присутствии воды протекает р-ция $I + O_2 + (2 - 2x + 4n - 4nx)\,H_2O \rightarrow (2 - x)\,CO_2 + xCF_4 + (4 - 4x)\,HF \cdot nH_2O$ (1), где x — доля фтора, находящаяся в продуктах р-ции в виде CF_4. С увеличением в навеске доли масла величина x меняется от 0,8 (чистый I) до нуля. Данные для смесей приводят к $\Delta H^0_{298,16} = -160{,}3_4 + 41{,}5_5$ (*ккал/моль* C_2F_4), отсюда экстраполяция к $x = 0$ (весь фтор получается в виде $HF \cdot nH_2O$) дает для р-ции $I + O_2$ (газ.) $+ 42H_2O$ (ж.) $\rightarrow 2CO_2$ (газ.) $+ 4HF \cdot 10H_2O$ (ж.) (2) $\Delta H^0_{298,16} = -160{,}3 \pm 0{,}9$ *ккал/моль* C_2F_4. Для р-ции $I + O_2$ (газ.) $= CO_2$ (газ.) $+ CF_4$ (газ.) (3) экстраполяцией к $x = 1$ получаем $\Delta H^0_{298,16} = -118{,}3 \pm 0{,}5$ *ккал/моль* C_2F_4. Разность $\Delta H^0_{298,16}$ для (2) и (3) дает для гидролиза CF_4 (газ.) $+ 42H_2O$ (ж.) $= CO_2$ (газ.)+

$+ 4HF \cdot 10H_2O$ (ж.) $\Delta H^0_{298,16} = -41,5 \pm 1,0$ *ккал/моль.* На основании этой величины и теплот образования CO_2 (газ.), H_2O (ж.) и р-ра HF соответствующей конц-ии получено для C (графит) $+ 2F_2$ (газ) $\rightarrow CF_4$ (газ) $\Delta H^0_{299,16} = -218,3$ *ккал/моль.* Эта величина для образца гранулированного **I**, не подвергшегося термич. обработке, оказалась равной — 193,5 *ккал/моль.* Т. Р.

64436. Некоторые проблемы, касающиеся химического равновесия газовых фаз. Ш е ф ф е р (Algunos problemas relativos al equilibrio quimico de una fase gaseosa. S c h ä f f e r J u a n J.), Bol. Fac. ingr. y agrimensura Montevideo, 1954, **5**, № 5, 95—118 (исп.); Publs Inst. mat. y estadist. Fac. ingr., 1954, **2**, № 8, 147—171 (исп.; рез. англ.)

Работа представляет дальнейшее развитие теоретич. положений, изложенных в диссертации автора (Университет Пенсильвания, 1951). Рассмотрено равновесие в смеси одноатомных идеальных газов, причем конц-ия каждого конечна (такое состояние системы автор называет «нормальным»). При этом для каждой заданной т-ры, атомной плотности и состава системы существует одно и только одно состояние устойчивого равновесия и это состояние является «нормальным»; состав системы дается некоторой аналитич. функцией атомной плотности. Н. П.

64437. Термодинамическая согласованность данных равновесия пар — жидкость в тройных системах. К р и ш н а м у р т и, В е н к а т а - Р а о (Thermodynamic consistency of ternary vapour-liquid equilibriumdata. K r i s h n a m u r t y V. V. G., R a o C. V e n k a t a), J., Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 14, №** 4, B188—B189 (англ.)

Предложен метод проверки термодинамич. согласованности данных равновесия пар — жидкость в тройных системах, заключающийся в сравнении значения $Q = x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2 + x_3 \lg \gamma_3$ (1), вычисленного по ур-нию (1) и полученного графич. интегрированием ур-ния $(\partial Q / \partial x_1)\, x_3 = \lg \gamma_1 / \gamma_2$ (2). Ур-ние (2) получается из (1) и ур-ния Гиббса — Дюгема, если принять $x_3 = \mathrm{const}$. Предложенный прием, в отличие от ранее указанных для бинарных систем (Ridlich O., Kister A. T., Industr. Engng Chem., 1948, **40**, 345; Herington E. F. G., Nature, **1947**, **160**, 610), может быть распространен на многокомпонентные системы. Ю. Т.

64438. Термографический метод определения давления диссоциации. Б е р г Л. Г., Р а с с о н с к а я И. С. Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 93—100

См. РЖХим, 1954, 10266

64439. Физические свойства некоторых фтористых соединений и их растворов. Часть 1. Шестифтористая сера. К л е г г, Р о у л и н с о н, С а т т о н (The physical properties of some fluorine compounds and their solutions. Part 1. Sulphur hexafluoride. C l e g g H. P., R o w l i n s o n J. S., S u t t o n J. R.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 10, 1327—1333 (англ.)

Измерены давление пара, ортобарич. плотность и крит. постоянные SF_6. Препарат содержал $< 4 \cdot 10^{-4}\%$ SF_4, $1 \cdot 10^{-4}\%$ S_2F_{10} и $9 \cdot 10^{-4}\%$ H_2O. Давление пара измерено в интервале т-р от — 0,11 до + 45,58°, что соответствовало интервалу давлений 12,48 37,10 *атм.* Зависимость давления пара от т-ры выражена ур-нием $\lg p\,(атм) = 4,38846 - 899,46/T$, где T — абс. т-ра. Зависимость ортобарич. плотностей сосуществующих жидкой и газообразной фаз от т-ры описана ур-нием $^1/_2\, \{d\,(газ) + d\,(ж)\} = (5,656 - 0,01365\, t)$, где t — т-ра в °С. Крит. точка соответствует 45,58°, 37,10 *атм* и 5,03 *моль/л.* Измерен коэфф. сжимаемости ($Z = pV/RT$) до 100 *атм* в интервале 34—131°; вычислены второй и третий вириальные коэффициенты. С помощью принципа соответственных состояний полученные данные сравнены с данными для аргона; найденную при этом разницу авторы объясняют эффектом ориентированных межмолекулярных сил, влияющих на равновесные свойства в-в. В. Ф.

64440. Уравнение состояния для системы пар—жидкость—твердое тело. С и м о с э (Equation of state for vapor — liquid — solid system. S h i m o s e I k u r o), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 10, 860—864 (англ.)

Используя понятие порядка — беспорядка теории сплавов и рассматривая газ как совокупность нескольких подрешеток, автор получает ур-ние состояния системы пар — жидкость — твердое тело для $n = 9$ (n — число подрешеток). Отношение числа молекул в каждой подрешетке к их полному числу выражено в виде функции плотности. Использовано приближение, сходное с применявшимся ранее (Bragg W. L., Williams E. J., Proc. Roy. Soc,, 1934, **A145**, 699). Потенциальная энергия $\varphi(r)$ взаимодействия молекул взята в виде $\varphi(r) = +\infty$ для $0 \leqslant r < a$, $\varphi(r) = -\varepsilon$ ($\varepsilon > 0$), для $a \leqslant r < \sqrt{2}\,a$, $\varphi(r) = 0$ для $r \geqslant \sqrt{2}\,a$, где a — постоянная решетки для каждой подрешетки. При $n = 4$; 9; 16; величины $\varepsilon / kT_{кр}$ соответственно равны 1,979; 1,794; 2,013. Показано, что область плотности, в которой жидкая фаза устойчива, незначительна при $n = 4$, но увеличиваеттяя при $n = 9$; 16. В. Ц.

64441. Кинетика образования ядер в переохлажденных растворах. Р а с т о г и (Kinetics of nucleation in supercooled solutions. R a s t o g i R. P.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3129—3131 (англ.)

Френкелева теория образования ядер кристаллизации в расплавах применена к пересыщ. р-рам твердых в-в в жидкостях. Из условия $dI/dT = 0$, где I = скорость образования ядер, получается ур-ние для т-ры $T_{(макс.)}$, при которой I максимально: $(T_S - T_{(макс.)})^3 / T_S^2 \times (3T_{(макс.)} - T_S) = 4\alpha^3 / 27 L_S^2 \Delta u$, где T_S — т-ра равновесия, L_S — теплота растворения, α — поверхностное натяжение между р-ром и кристаллом, Δu — энергия активации диффузии; эксперим. определение T (макс.) дает возможность вычислить α, но так как данных о T (макс.) в литературе нет, использованы значения т-ры спонтанной кристаллизации, что позволяет найти только нижний предел α. Расчет произведен для р-ров нафталина в хлорбензоле, бензоле, толуоле, гексане и анилине. Полученные значения α автор считает несколько завышенными. В. У.

64442. Рентгенографическое исследование осаждения бария из растворов, содержащих хлорид, фторид и сульфат. Образование и свойства хлортрифторида бария. Ф е с с е н д е н, Л е в и н (X-ray diffraction study of the precipitation of barium from solutions containing chloride, fluoride and sulfate. Formation and properties of barium chlorotrifluoride. F e s s e n d e n E m m a, L e w i n S. Z.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4221—4222; Discuss. 4222 (англ.)

Нагреванием эквимолекулярной смеси BaClF (**I**) и BaF_2 (**II**) при 900° получен Ba_2ClF_3 (**III**) и из предположения гексагональной решетки проиндицирована его порошкограмма. Найдены параметры ромбоэдрич. ячейки: a 11,4 А, $\alpha = 107°20'$. Рентгенографич. исследованием осадков, выпадающих из р-ров солей бария в смеси с хлоридами и фторидами щел. металлов, установлено, что образование **III** происходит лишь в присутствии следов сульфата; **III** разлагается на **I** и **II** при 1100°; не разлагается кипящей H_2O, но разлагается р-рами разб. к-т, NaCl, NaF, $Ba(NO_3)_2$ и щелочей. Авторы не дают объяснения влиянию сульфатов на процессы образования **I** и **III**. Н. А.

XUM

64443. Осаждение хлористого серебра из водных растворов. Часть 5. Замедленная кристаллизация. Дейвис, Джонс, Нанколлас (The precipitation of silver chloride from aqueous solutions. Part 5. Delayed crystallization. Davies C. W., Jones A. L., Nancollas G. H.), Trans. Farday Soc., 1955, **51**, № 9, 1232—1234 (англ.)

В продолжение исследований по осаждению AgCl (I) из водн. р-ров (Davies, Jones, Faraday Soc. Discussions, 1949, 5, 1903; РЖХим, 1956, 25101, 25102) изучена замедленная кристаллизация I, происходящая при прибавлении к пересыщ. р-рам I кристаллов I, загрязненных с поверхности. Предварительными опытами установлено, что в зависимости от характера стекла склянки, в которой хранится затравочная суспензия, последняя вызывает мгновенную или замедленную кристаллизацию устойчивых пересыщ. р-ров I, что связано, повидимому, с наличием следов растворенных примесей сульфидов в склянках из окрашенного стекла. В качестве «ядов» затравочной суспензии использованы эозинат калия и додецилсульфат натрия и измерен индукционный период (ИП) в зависимости от кол-ва затравочной суспензии. Установлено, что ИП обратно пропорционален кол-ву прибавленной затравки. Авторы считают, что добавленные к затравочной суспензии «яды» адсорбируются на поверхности кристаллов, а происходящий вслед за этим процесс десорбции замедлен и требуется значительный промежуток времени, чтобы «обнажить» поверхность затравочных кристаллов в такой мере, которая будет достаточна для индуцирования кристаллизации. При обратимой адсорбции эозина на кристаллах I равновесие при 25° достигается через несколько дней. Часть 4 см. РЖХим, 1956, 25102. Ю. Т.

64444. Метод осаждения из гомогенного раствора. Танака (均一溶液からの沈澱法. 田中元治), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan, Chem., 1955, **9**, № 7, 43—48 (япон.)

64445. Равновесие твердое тело-жидкость в двойной и многокомпонентной смесях. Растоги (Solid-liquid equilibria in binary and multi-component mixtures. Rastogi R. P.), Proc. Nat. Inst. Sci., India, 1955, **121**, № 2, 145—154 (англ.)

Используя методы предыдущей работы (РЖХим, 1955, 42580), автор рассматривает различные типы твердых р-ров неэлектролитов. Для идеальных смесей получено соотношение $\lambda_2^0 \ln (N_1/N_1') = \lambda_1^0 \ln (N_2/N_2') + \text{const}$, где λ_i^0 — теплота плавления i-го компонента, N_i и N_i' — его мол. доля в твердой и жидкой фазах; выполнение этой линейной зависимости служит признаком идеальности твердого р-ра. Выведены ур-ния для кривых ликвидуса компонентов идеальной бинарной эвтектич. системы: $\ln N_i' = -\lambda_i^0/RT + \text{const}$ и для состава и т-ры эвтектики. Расчет для системы нафталин — фенантрен удовлетворительно согласуется с экспериментом (мол. доля нафталина в эвтектич. точке 0,66 против 0,62 из опыта). Аналогичные соотношения получены для случаев, когда одна из фаз регулярна, а другая идеальна и когда обе фазы регулярны. Для атермич. смесей (теплота смешения равна нулю, но молекулы компонентов сильно различаются по размерам, напр. р-ры макромолекул или высокополимеров) получено выражение для хим. потенциала. Выводы настоящей работы применены к равновесию кристал — жидкость смеси хлора и брома. Согласие с опытом получается при предположении, что жидкая фаза регулярна, а твердая неидеальна и теплота смешения не равна нулю, а положительна для твердой и отрицательна для жидкой фазы. Диаграмма точек плавления не указывает на образование стабильных молекул хлорида брома в конденсированных фазах, хотя они и образуются в газовой фазе (Gray L. T. M., Style D. W. G., Proc. Roy. Soc., 1930, **126**, 603). В. У.

64446. О применении правила В. Ф. Алексеева к тройным системам. Крупаткин И. Л., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 11, 2023—2028

Пользуясь примерами, взятыми из литературы, автор показывает применимость правила Алексеева (Горный журнал, 1885, **2**, 385) к тройным системам с расслаиванием в одной из бинарных систем. Утверждается, что это правило можно приложить и к более сложным случаям равновесий. Ю. З.

64447. К вопросу о форме изотерм поверхностного натяжения двойных жидких систем. Тейтельбаум Б. Я., Изв. Казанск. фил. АН СССР, сер. хим. н., 1955, № 2, 99—109

На основе анализа теоретич. и эксперим. данных показано, что форма изотерм поверхностного натяжения двойных жидких систем определяется значительным числом разнообразных факторов и поэтому лишь в относительно редких случаях дает непосредственно возможность однозначно судить о взаимоотношении компонентов в системе. Из факторов, влияющих на форму изотерм, следует учитывать способ выражения конц-ии, возможность распада ассоциированных молекул, величину площади на молекулу компонентов в поверхностном слое, поверхностную активность и адсорбцию, характер ориентации молекул в поверхностном слое, возможность поверхностного расслаивания, взаимодействие компонентов в поверхностном слое, взаимодействие компонентов в объеме р-ра. Важные указания на взаимоотношение компонентов в жидких системах дает изучение температурного коэфф. поверхностного натяжения. В. У.

64448. Исследование равновесия в системе ZrO_2—С при высоких температурах. Куцев В. С., Ормонт Б. Ф., Эпельбаум В. А., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 4, 567—570

Критически рассмотрены результаты и методики ранее проведенных исследований равновесия в системе ZrO_2 — C (I). Равновесие в системе I исследовано авторами в сконструированной (РЖХим, 1956, 43657) и испытанной (РЖХим, 1956, 21920) аппаратуре в интервале 1800—2000° K и давл. 150—1000 *мм* рт. ст. Приведена схема печи. Рентгеновский фазовый анализ показал, что при указанных P и T в равновесии участвуют фазы: ZrO_2, карбидная, графит и CO. Карбидная фаза представляет собой оксикарбид $ZrC_{0,71}O_{0,08}$ (в общем случае ZrC_xO_y), а не ZrC, как это считали ранее. Табулированы данные по равновесным давлениям CO и ΔZ для р-ции $ZrO_2 + 2{,}63C \rightleftarrows ZrC_{0,71}O_{0,08} + 1{,}92\,CO$, а также данные о периодах решеток оксикарбидов. Линейная зависимость ΔZ от т-ры и постоянство периодов решеток для равновесных составов оксикарбидов, полученных при разных т-рах, свидетельствуют о моновариантности системы I в изученных границах. $\Delta Z = 138\,000 - 69{,}0T$ и для интервала 1800—2000° K $\Delta H = 138\,000$ *кал* и $\Delta S = 69{,}0$ энтр. ед. На основании литературных данных по теплоемкости экстраполяцией найдены: $\Delta Z_{298} = 129\,600$ *кал*, $\Delta H_{298} = 154\,000$ *кал*, $\Delta S_{298} = 82{,}0$ энтр. ед. Для Zr $C_{0,71}O_{0,08}$ рассчитаны также значения $\Delta H_{298} = -53{,}8$ *ккал* и $S_{298} = 7{,}0$ энтр. ед. Ю. З.

64449. Реакция при высоких температурах между воздухом и жидкими растворами металлов, содержащими натрий. Влияние состава раствора. Смит, Стейдлиц, Холл (Reaction at high temperatures between air and liquid metal solutions containing sodium. Effect of solution composition. Smith G. Pedro, Steidlitz Mark E., Hall

L l o y d L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4533—4534 (англ.)

Исследовано взаимодействие сухого воздуха с жидким металлич. р-рами Bi — Na (I), Cd — I, In — I, Pb — I, Hg — I, Ad — I и Sn — I при т-рах 600—800°. Т-ра начала реагирования для р-ров Bi — I и Hg — I зависит от конц-ии I. Изменение давления от 1 до 0,25 *атм* не оказывает заметного влияния. Остальные, указанные выше р-ры исследованы при содержании 0,1 мол. доли I, давл. 1 *атм* и 700°. В. Ф.

64450. Некоторые особенности температурной зависимости плотности и электропроводности жидких расплавов Te — Se. М о к р о в с к и й Н. П., Р е г е л ь А. Р., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 12, 2093—2096

Излагаются результаты определения плотности жидкого Te и жидких сплавов: 90% Te + 10% Se и 70% Te + 30% Se при 350—900°, дополняющие проведенные ранее исследования характера связей и структур в системе Te — Se (РЖХим, 1956, 25015). Для измерения плотности расплавов использован метод, основанный на наблюдении уровня расплава. Схема прибора и техника измерений описаны ранее (Ж. техн. физики, 1952, **22**, 8, 1251). Из результатов измерений следует, что по мере прибавления Se к Te область «аномального» отрицательного температурного коэфф. расширения сильно смещается в сторону высоких т-р. Это смещение хорошо коррелирует с температурной зависимостью электропроводности тех же расплавов (РЖХим, 1955, 8096), что объяснено на основе ранее развитых представлений о разрушении гомеополярных связей и «металлизации» расплава. Указывается, что аналогичную картину для температурной зависимости плотности, электропроводности и вязкости следует ожидать для системы Te — S. См. также РЖХим, 1955, 42503. Ю. З.

64451. Изучение магнитной восприимчивости в двойной системе гидроокисей: NiO — Al_2O_3. М и л л и г а н, Р и ч а р д с о н (Magnetic susceptibility studies in the dual hydrous oxide system: NiO — Al_2O_3. M i l i g a n W. O., R i c h a r d s o n J a m e s T.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 9, 831—833 (англ.)

Магнитная восприимчивость (χ) системы NiO (I) — Al_2O_3 (II) измерена при комнатной т-ре. Аппаратура описана ранее (Melligan W. O., Whitehurst H. B., Rev. Sci. Instr., 1952, **23**, 618). Для образцов, прокаленных при 300°, кривая χ как функция состава имеет 3 области. В первой (100—80 мол. % I) χ быстро уменьшается при увеличении содержания II в гелях. Высокое значение χ чистого I вызвано чрезвычайно малым размером кристаллитов и пластиноподобной морфологией агрегатов (вторичных частиц) кристаллитов; прибавление же малых кол-в II к I, как показали рентгенографич. исследования, препятствует развитию обычных гексагональных зародышей и образцы, содержащие II, состоят из сфероидальных частиц. Во второй области в интервале составов 60—80 моль. % I имеется плоский максимум χ; эта область соответствует зоне взаимной защиты коллоидов от процесса кристаллизации, а максимум отражает увеличение дисперсии I в структуру геля II. В третьей области (0—60% I) χ возрастает при увеличении содержания II в связи с увеличением дисперсии I в структуру геля II. В образцах, термически обработанных при все более высоких т-рах (400—700°), зона взаимной защиты, как показывает рентгеновское исследование (Milligan W. O., Merten L., J. Phys. Chem., 1946, **50**, 465), сужается и наконец исчезает; при этом исчезает и максимум χ. Магнитный момент иона Ni^{2+} при малых конц-иях I приближается к предельной величине 3,2 магнетона Бора, что почти точно согласуется с опубликованными ранее результатами (Selwood P. W., Hill F. N., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2522) для магнитного момента Ni^{2+}. Ю. Т.

64452. О структуре расплавов криолит-окись алюминия. Ф ё р л а н н, С т у р е н г р а в е н, У р н е с (Beitrag zur Kenntnis der Struktur von Kryolith-Aluminiumoxyd-Schmelzen. F ö r l a n d T., S t o r e g r a v e n H., U r n e s S.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **279**, № 3—4, 205—211 (нем.)

Для выяснения структуры комплексов, образующихся при растворении Al_2O_3 (I) в расплавах NaF—AlF_3, исследована р-ция между расплавами и CO_2-газом. При этом O^{2-}(в Al-комплексах)+CO_2=CO_3^{2-}. Определение поглощенных кол-в CO_2 основано на том, что при кристаллизации расплавы отщепляют его без остатка. В расплавах NaF, содержащих мало криолита (II), при добавлении небольших кол-в I образуются комплексы $[AlO_2F_2]^{3-}$. При введении дополнительных кол-в II, вероятно, идет р-ция: $[AlO_2F_2]^{3-} + 2[AlF_6]^{3-} \rightleftarrows [AlF_5 - (AlO_2F_4) - AlF_5]^{9-}$. Криоскопич. измерения показали, что при добавлении I к расплавам II наблюдается понижение точки замерзания, которое в 1,5 раза больше идеального. По мнению авторов, этот результат указывает на диссоциацию по ур-нию: $Al_2O_3 = 1{,}5\,(AlO_2)^- + 0{,}5\,Al^{3+}$, причем ионы Al^{3+}, ранее присутствовавшие в расплаве, не вызывают никакого понижения точки замерзания. Наличие в составе образующихся комплексов 2 ионов O^{2-} не может быть объяснено исключительно действием электростатич. сил между ионами. Ю. Т.

64453. О взаимодействии гидроокиси натрия с карбонатами, нитратами, молибдатами и вольфраматами натрия в расплавах. Х и т р о в В. А., Изв. Воронежск. гос. пед. ин-та, 1955, **16**, 13—18

Визуально-политермическим и термографич. методами изучены системы NaOH (I) — Na_2CO_3 (II), I — Na_2MoO_4 (III), I — $NaNO_3$ (IV) и I — Na_2WO_4 (V). Терморегулирование осуществлялось потенциал-регулятором с тиратронным реле (Каурковский В. И., Ж. прикл. хим., 1952, **25**, 6, 668). В системе I—II имеется эвтектика (*E*) при 11,5 мол. % II и 288° и область твердых р-ров со стороны I. В системе I—IV установлено образование соединений NaOH·$NaNO_3$ и 3NaOH·$NaNO_3$ и 3 эвтектик: E_1 при 14 мол.% IV и 256°, E_2 при 36,5 мол.% IV и 262° и *E* при 65,5 мол. % IV и 240°. Т-ры дистектич. точек отвечают 308 и 304°. В системе I—III обнаружены соединения 6NaOH·Na_2MoO_4 (инконгруэнтно плавится при 325°) и NaOH·Na_2MoO_4 (т-ра пл. 516°), эвтектика *E*, при 12 мол.% III и 301°, E_2 при 69% III и 510° и переходная точка при 18,5% III и 309°. В системе I—V, изученной только визуально-политермическим методом, установлены соединения 6NaOH·Na_2WO_4, 4NaOH·Na_2WO_4, NaOH·Na_2WO_4. По мнению автора, полученные им соединения можно рассматривать как кислые соли высших форм ортокислот, напр. $Na_8H_6MoO_{10}$·Na_3HMoO_5. Ю. Т.

64454. Давление истечения, сжимаемость и релаксация напряжений системы NH_4NO_3—$(NH_4)_2SO_4$. Л е с к о в и ч И. А., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 2, 249—252

Измерено давление истечения, сжимаемость и релаксация напряжений в системе NH_4NO_3 — $(NH_4)_2SO_4$ при 4—12 мол.% $(NH_4)_2SO_4$. Образующиеся в системе устойчивые твердые р-ры не распадаются при повышении т-ры и давления. Как утверждает автор, при увеличении содержания $(NH_4)_2SO_4$ от 4% до 12 мол. % фазовый переход β-NH_4NO_3 (IV) → γ-NH_4NO_3 (III) смещается в область повышенных т-р и давлений: при 50° фазовый переход чистого NH_4NO_3 происходит под давлением ~800 *кг/см²*, а сплавов с 4, 8 и 10 мол.% $(NH_4)_2SO_4$ — при 1100, 1300 и 6000 *кг/см²* (соответственно). Введение $(NH_4)_2SO_4$ замедляет переход γ NH_4NO_3 (III) → β-NH_4NO_3 (IV) под давлением. С. Р.

64455. О зависимости между концентрациями и активностями в расплавленных солевых смесях. II. Флод, Фюксе, Урнес (Über den Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivitäten in geschmolzenen Salzmischungen II. Flood H., Fykse O., Urnes S.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 5, 364—370 (нем.)

Активности солей в четырех бинарных системах NaF — KCl, NaCl — KF, LiF — KCl и LiCl — KF получены из кривых ликвидуса диаграммы состояния. Результаты сравнены со значениями, рассчитанными по общей ф-ле для активностей в солевых смесях (сообщение I, РЖХим, 1955, 31208). Во всех смесях отклонения от идеальности согласуются со структурной моделью расплава (Темкин М., Acta phys. 1945, **20**, 411). Упрощенная теоретич. ф-ла дает заметно завышенные значения для коэфф. активности компонентов с более высоким значением энергии решетки (NaF, LiF). Для компонентов с меньшей энергией решетки совпадения вполне удовлетворительны, хотя поведение NaCl, KCl не может обсуждаться более точно из-за образования твердых р-ров. Ю. Т.

64456. Обменное разложение в отсутствие растворителя. Взаимная система из вольфраматов и метаборатов калия и лития. Бергман А. Г., Киселова А. И., Посыпайко В. И., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 11, 2044—2053

Визуально-политермическим методом исследована взаимная система Li,K || WO_4,BO_2. Даны также кривые плавкости соответствующих двойных систем; обнаружено инконгруэнтно плавящееся соединение состава $3Li_2WO_4 \cdot 2LiBO_2$ (**I**), подтверждено наличие соединения состава $Li_2WO_4 \cdot K_2WO_4$ (**II**). Поверхность ликвидуса изученной системы состоит из шести полей кристаллизации, из которых два являются полями комплексных соединений **I** и **II**; несмотря на наличие комплексообразования система является необратимо-взаимной диагонального типа (стабильная диагональ K_2WO_4 — $Li_2(BO_2)_2$). О. К.

64457. Диаграммы плавкости тройных систем: нитрат — хлорид — бромид калия и нитрат — хлорид— бромид серебра. Лифшиц Г. М., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2414—2420

Визуально-политермич. методом исследованы линии ликвидуса систем K || Cl, Br, NO_3 и Ag || Cl, Br, NO_3. Исследованные системы имеют диаграммы аналогичного характера. Поверхности ликвидуса делятся двумя линиями совместной кристаллизации без экстремумов на три поля кристаллизации: 1) непрерывных твердых р-ров KCl·KBr и AgCl·AgBr; 2) твердых растворов, образованных инконгруэнтно плавящимися соединениями $KCl \cdot KNO_3$— $KBr \cdot KNO_3$ и $AgCl \cdot AgNO_3$ — $AgBr \cdot AgNO_3$; 3) KNO_3 и соответственно $AgNO_3$. Н. А.

64458. Криоскопические измерения водных растворов некоторых производных угольной кислоты. Кавалларо, Инделли (Misure crioscopiche su soluzioni acquose di alcuni derivati dell'acido carbonico. Cavallaro Leo, Indelli Antonio), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 7—8, 993—1006 (итал).

Измерение депрессий водн. р-ров мочевины (**I**), тиомочевины (**II**) и дициандиамида (**III**) при различных конц-иях показывает, что эти р-ры отклоняются от идеальных. Эти отклонения возрастают в порядке **I** < **II** < **III**, являются линейной функцией конц-ии и могут быть объяснены наличием ассоциации или взаимодействием молекул растворенных в-в в р-ре. Б. А.

64459. Исследование растворов солей в водных растворах аммиака. Хердеген, Надольская (Badania nad amoniakatami. Herdegen E., Nadolska J.), Przem. chem., 1955, **11**, № 8, 455—457 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследовано давление пара в системах NH_4NO_3— —NH_3—H_2O и $CO(NH_2)_2$ — NH_3 — H_2O при 10, 20 и 25° (в р-рах содержалось до 40 вес. % NH_3). Описаны метод измерения и способ приготовления р-ров. Результаты измерений сравниваются с литературными данными. Конц-ия NH_4NO_3 и $CO(NH_2)_2$ (**II**) в аммиачных р-рах, которые могли бы использоваться в качестве жидких удобрений, ограничивается их растворимостью, заметно снижающейся с понижением т-ры. Повышенное содержание аммиака благоприятно влияет на растворимость NH_4NO_3 и $CO(NH_2)_2$, причем такие р-ры обладают соответственно более высоким давлением пара. Е. Б.

64460. Растворимость гидрата окиси алюминия в разбавленных растворах едкого натра различных концентраций при 45—90°. Даксельт (Die Löslichkeit von Tonerdehydrat in verdünnter Natronlauge verschiedener Konzentrationen bei 45—90° C. Dachselt Ernst), J. prakt. Chem., 1955, **2**, № 5—6, 324—328 (нем.)

Определена растворимость гидроокиси Al в р-рах NaOH, содержащих 45—100 *г/л* свободной Na_2O, при 45, 60, 75 и 90°, дополняющая ранее опубликованные данные (Brauermeister G., Fulda W., Aluminium, 1943, **25**, 97—100) для более высоких т-р и конц-ий Na_2O. В. Ш.

64461. Растворимость бромата серебра в водных растворах нитратов цинка и кадмия. Лельчук Ю. Л., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1273—1277

В продолжение работы автора (Тананаев И. В., Лельчук Ю. Л., Петровицкая Б. Х., Ж. общ. химии, 1949, **19**, 1207) изучена растворимость $AgBrO_3$ (**I**) в системах: **I** — $Zn(NO_3)_2$ (**II**) — H_2O и **I** — $Cd(NO_3)_2$ (**III**) — H_2O при конц-ии **II** и **III** от 0,001 до 1 *M* при 25°. Растворимость **I** и произведение растворимости закономерно увеличиваются с возрастанием конц-ии **II** и **III**. В воде растворимость $8{,}25 \cdot 10^{-3}$, в 1 *M* р-рах **I** $1{,}93 \cdot 10^{-2}$ и **II** $1{,}74 \cdot 10^{-2}$. Определены коэффициенты активности **I** в р-рах **II** и **III**. Э. Ч.

64462. Растворимости бромата серебра в водных растворах диоксана. Кондзуми, Миямото (ジオキサン水溶液における臭素酸銀の溶解度. 小泉英, 宮本弘), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 12, 1302—1305 (япон.)

Измерены при 20, 25 и 30° растворимости бромата серебра в водн. р-ре диоксана при конц-иях последнего 0,000; 2,494; 4,884; 10,243; 15,178; 20,105; 25,114; 30,219; 37,694 вес.%. Ф-ла, предложенная автором ранее (J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1947, **68**, 19), не согласуется полностью с измерениями и требует уточнения. Расчет радиуса сольватирующей молекулы дает величину 2 Å, слабо зависящую от конц-ии и совпадающую с полученной ранее (Monk C. B., J. Chem. Soc., 1951, 2733). Л. Л.

64463. Система UO_2CrO_4— H_2O. Лопрест, Маршалл, Секой (The system UO_2CrO_4— H_2O. Loprest Frank J., Marshall William L., Secoy C. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4705—4707 (англ.)

Методом растворимости изучена система UO_2CrO_4 (**I**) — H_2O в области конц-ий 0—71 вес.% **I**. На диаграмме состояния исследованной системы имеются 3 линии кристаллизации, отвечающие выделению льда (0—3,11 вес.% **I**), $UO_2CrO_4 \cdot 5^1/_2H_2O$ (**II**) (от 3,11 до 70,5 вес.% **I**) и гидрата с меньшим содержанием воды, предположительно состава $UO_2CrO_4 \cdot H_2O$ (**III**). Превращение **II** в **III** происходит при 66,3°. Растворимость **II** резко возрастает с увеличением т-ры (3,11 вес.% при 0°; 70,5 вес.% при 66°), что является необычным для солей урана; растворимость **III** практически не зависит от т-ры. При т-рах 100—130° в области составов, отвечающих ненасыщ. р-рам **II**, происходит

XUM

осаждение твердой фазы темного кирпично-красного цвета, которая, повидимому, является основным хроматом. Ю. Т.

64464. Взаимная растворимость тройной системы $CaCl_2$— $MgCl_2$— H_2O при 55°. Перова А. П., Сообщ. о науч. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, вып. 2, 46—48

Изотермическим методом изучена растворимость в тройной системе $CaCl_2$— $MgCl_2$— H_2O при 55°. В системе существуют три ветви кристаллизации, соответствующие выделению $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot 2CaCl_2 \cdot 12H_2O$ (I) и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Самую большую ветвь кристаллизации имеет инконгруэнтно растворимый I. Сопоставление ранее опубликованных данных (Курнаков Н. С., Николаев А. В., Изв. АН СССР, сер. хим., 1938, № 2, 403) с результатами настоящих исследований показало, что с повышением т-ры от 25 до 55° ветвь кристаллизации I увеличивается примерно в 5 раз. Ю. С.

64465. Изучение фаз в системе $Pb(NO_3)_2$ — $NaNO_2$— H_2O. Вартак, Кабади (Phase study in the system $Pb(NO^3)_2$ — $NaNO_2$— H_2O. Vartak D. G. Kabadi M. B.), J. Univ. Bombay, 1955, **23,** № 5, A5— A8 (англ.)

Для получения в кристаллич. состоянии соединения $Pb(NO_3)_2 \cdot NaNO_2 \cdot H_2O$ (I), образование которого установлено авторами ранее (РЖХим, 1955, 13808), смеси 1 *M* р-ров $Pb(NO_3)_2$ (II) и $NaNO_2$ (III) в отношении от 1 : 3 до 3 : 1 выдерживались при комнатной т-ре в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Выпадающие кристаллы отделялись от маточного р-ра, который подвергался дальнейшей кристаллизации. Отвечающее составу I желтое кристаллич. в-во получалось при третьей кристаллизации смеси с отношением II : III = 2 : 1; кристаллы устойчивы на воздухе и медленно адсорбируют влагу. Н. А.

64466. Растворимость тройной системы NH_4ClO_4— $(NH_4)_2SO_4$— H_2O при 25°. Карнаухов А. С., Каров З. Г., Уч. зап. Кабардинск. гос. пед. ин-та, 1955, вып. 8, 61—71

Исследованы изотермы растворимости, вязкости, уд. веса, поверхностного натяжения и показателя преломления насыщ. р-ров NH_4ClO_4 (I) — $(NH_4)_2SO_4$ (II) при 25°. Диаграмма растворимости имеет две ветви кристаллизации, соответствующие выделению в твердую фазу лишь исходных солей; эвтонич. точке соответствует состав I — 2,19 вес. %, II — 40,66 вес. %. Растворимость I падает в присутствии II, что позволяет применить II для высаливания I. В. Ф.

64467. Изотерма растворимости системы из паравольфрамата и сульфата аммония при 25°. Зворыкин А. Я., Перельман Ф. М., Химия редких элементов, 1955, вып. 2, 64—67

Исследована изотерма растворимости системы из паравольфрамата и сульфата аммония при 25°. В водн. р-ре в нейтральной среде в присутствии сульфата аммония паравольфрамат аммония переходит в дивольфрамат. В системе $(NH_4)_2SO_4$ — $(NH_4)_2W_2O_7$— H_2O при 25° не образуется ни двойных солей, ни твердых р-ров. Эвтоника расположена при крайне малых конц-иях дивольфрамата, не превышающих 0,356% при 42,9% сульфата аммония. С. З.

64468. Система хлорит натрия — хлорат натрия — вода при различных температурах. Каннингем, Ой (The system sodium chlorite — sodium chlorate — water at various temperatures. Cunningham George L., Oey Tong San), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77,** № 17, 4498—4499 (англ.)

Изучена система $NaClO_2$ (I) — $NaClO_3$ (II) — H_2O при 15, 25, 35 и 45°. Установлено, что в системе не образуется двойных солей в исследованной области т-р. Состав кристаллизующихся твердых фаз соответствует I, II и $NaClO_2 \cdot 3H_2O$. Ю. Т.

64469. Концентрационная зависимость скорости звука дипольно-неполярной смеси при различной длине цепи. Рефельд (Die Konzentrationsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit dipol-dipollo ser Gemische bei verschiedener Kettenlänge. Rehfeld K.), Z. phys. Chem. (Leipzig), 1955, **205,** № 1/2, 78—83 (нем.)

В продолжение ранее опубликованной работы (Sacher K., Physik. Z., 1940, **41,** 360) исследована концентрационная зависимость скорости звука (СЗ) в системах: пропанол — CCl_4 (I), бутанол — I, гексанол — I, октанол — I и гексадеканол — I. Определение СЗ проводилось по методу вторичных интерференций (Bachem Ch., Z. Physik, 1934, **87,** 734) при т-ре 18±0,01°. Точность выполненных измерений (в ‰): конц-ия ±0,04, плотность ±0,0033, СЗ ±0,013, сжимаемость ±0,0076. Результаты табулированы и представлены графически. Наличие минимума на кривых СЗ при малых (от 5 мол % и ниже) конц-иях дипольного компонента (спирта) сведено в свете ранее высказанных соображений (Wolf K. L. и др., Z. physik. Chem., 1940, **B46,** 287) к диссоциации ассоциированных молекул этого компонента. С возрастанием длины цепи молекул спирта минимум на кривой СЗ смещается в сторону нулевой конц-ии дипольного компонента. Дано качеств. объяснение указанной закономерности. Ю. З.

64470. Поглощение ультразвука в двойной жидкой смеси с димерно ассоциированной компонентой. Майер, Рудольф (Ultraschallabsorption in binären flüssigen Gemischen mit dimer assoziierender Komponente. Maier Wilhelm, Rudolph Heinz Dieter), Z. Naturforsch., 1955, **10a,** № 7, 588—589 (нем.)

Экспериментально изучена температурная зависимость поглощения ультразвука (частота 20 *Мгц*) в р-рах димерно ассоциированной бензойной к-ты в CCl_4. При постоянной частоте избыточное поглощение в р-ре сильно зависит от т-ры, проходя при определенной т-ре через максимум. Измерения поглощения в р-рах C_6H_5COOH — CCl_4 в интервале т-р от ~20° до ~60° укладываются на левую (восходящую) часть кривой коэфф. поглощения звука — т-ра. На основании эксперимента приближенно оценено избыточное поглощение, обусловленное протеканием р-ции диссоциации димерных и ассоциации мономерных молекул. На основании акустич. данных вычислена энтальпия р-ции ассоциации, обусловленной образованием водородных связей, равная $\Delta H \sim 5{,}5$ *ккал/моль*. Результаты исследования подтверждают предположение о том, что избыточное поглощение в р-рах ассоциированных в-в вызвано релаксационными явлениями, обусловленными нарушением равновесия между ассоциированными и неассоциированными молекулами. Указана возможность акустич. изучения кинетики быстрых р-ций на основании измерения поглощения звука при какой-либо одной фиксированной частоте. Б. К.

64471. Фазовые равновесия в системе бутен-1 — вода и корректировка данных по растворимости углеводород — вода. Лиленд, Мак-Кетта, Кобе (Phase equilibrium in 1-butene-water system and correlation of hydrocarbon — water solubility data. Leland Thomas W., Jr, McKetta John J., Kobe Kenneth A.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47,** № 6, 1265—1271 (англ.)

Исследована взаимная растворимость (Р) в системе бутен-1 (I) — вода при т-рах 37,78—154,44° и давл. (Р) 70—700 *ата*. Отмечается, что данные, полученные при анализе углеводородной фазы, воспроизводимы лучше данных для водн. фазы. Р I в воде возрастает с увеличением давления. При увеличении мол. веса углеводорода (как это следует из сопоставления с литературными данными) наблюдается резкое уменьшение

ХИМ

Р при одновременном уменьшении эффекта давления; наличие двойной связи в молекуле углеводорода значительно увеличивает Р (Р I в 3—4 раза выше Р *н*-бутана). Р воды в I уменьшается с увеличением давления, что согласуется с данными для других углеводородов. Наличие двойной связи и в этом случае резко увеличивает Р, причем этот эффект уменьшается с увеличением т-ры. Для оценки влияния давления на Р использовано предложенное ранее (Krichevsky I. R., Kasarnovsky J. S., J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 2168) ур-ние; показано, что для $p > 140$ *ата* это ур-ние хорошо согласуется с эксперим. данными и может быть применено для экстраполяций. Р воды в углеводородном слое при разных т-рах хорошо описывается эмпирич. уравнением $\ln x_1 = a(1/T) + в$, где x_1— мольная доля компонента. На основании теоретич. предпосылок (Scatchard G., Chem. Revs., 1931, **8**, 321) полуэмпирич. методом вычислена взаимная Р в этой системе; более удовлетворительные совпадения между опытными и вычисленными данными наблюдаются для случая растворения воды в углеводородной фазе. С. Б.

64472. Термодинамика бинарных систем, содержащих амины. Сообщение 2. Копп (Thermodynamics of binary systems containing amines. Part 2. Copp J. L.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 8, 1056—1061 (англ.)

Изучено явление расслаивания в системе NCH_3-$(C_2H_5)_2$ (I) — H_2O вблизи нижней крит. точки растворения. Динамич. методом определено давление пара чистого I в интервале 15—70°: $\lg p(мм) = 6{,}91578 - 1184{,}8 \cdot (227{,}67 + t)$. Отсюда вычислены т-ра кипения I при нормальном давлении 69,95±0,05° и теплота парообразования 7,2 *ккал/моль*. Определена кривая расслаивания р-ров; нижней крит. точке соответствует т-ра 49,42° и 9,8 мол. % I. Определено давление пара р-ров при 35 и 47° и составы находящихся в равновесии фаз. Полученные результаты согласуются с простой термодинамич. теорией расслаивания. Часть I см. РЖХим, 1955, 3470, 25847. И. Л.

64473. Данные по физической химии сахарозы. I. Растворимость сахарозы в чистой воде при температуре от 0° до 100° С. Вавринец (Adalékok a szaharóz fizikai kémiàjàhoz. I. A szaharòz oldhatósàga tiszta vírben 0 és 100 C° között. Vavrinecz Gàbor), Èlelm. ipar, 1955, **9**, № 9, 270—275 (венг.; рез. русс., англ., нем.)

На основании литературных данных предложено ур-ние для вычисления растворимости (*p*, в вес. %) сахарозы в чистой воде при нормальном давлении и т-ре 0—100°: $p = 64{,}347 + 0{,}10336\,t + 0{,}001424\,t^2 - 0{,}000006020\,t^3 (\pm 0{,}094)$, где *p* — растворимость, *t* — т-ра. Эта ф-ла предлагается взамен таблиц Герцфельда и Грута (Herzfeld, Z. Vereins deut. Zuckerind., 1892, 52, 174; Grut, Z. Zuckerind Čehoslov., Rep., 1936 (1937), **61**, 356—359). С. Р.

64474. Растворимость водорода и дейтерия в *н*-гептане и *н*-октане при высоких давлениях. Ляхович, Ньюитт, Уил (The solubility of hydrogen and deuterium in *n*-heptane und *n*-octane at high pressures. Lachowicz S. K., Newitt D. M., Weale K. E.), Trans Faraday Soc., 1955, **51**, № 9, 1198—1205 (англ.)

Изучена растворимость водорода (I) и дейтерия (II) в *н*-гептане (III) и *н*-октане (IV) при 25,37,5 и 50° в интервале давл. 50—300 *атм*. Применен усовершенствованный вариант описанного ранее метода (Sattler, Z. techn. Phys., 1940, **21**, 410). Описаны отдельные детали аппаратуры и методика насыщения жидкости газом и отбора проб. Постоянство т-ры в пределах ±0,2° поддерживалось воздушным термостатом. I содержал свыше 99,9% H_2. II получался электролизом тяжелой воды и после очистки (главным образом от O_2) содержал свыше 99% D_2 (1% составляли примеси H_2 и N_2). III и IV содержали 99,5 мол. % основного продукта; $n^{20°C}D$ III = 1,3877; $n^{20°C}D$ IV = 1,3971. Построены изотермы растворимости, выражающие зависимость объема растворенного в 1 *г* жидкости газа, от парц. давления газа; они носят прямолинейный характер и для I и II практически совпадают. Вычислены величины коэфф. растворимости и путем экстраполяции вычислены величины *X* (мольная доля растворенного газа при $P = 1$ *атм*.). Установлено, что величины *K* во всем интервале давлений сохраняют для каждой т-ры постоянное значение, растворимости I и II линейно увеличиваются с ростом т-ры, показывая увеличение на 14% при переходе от 25° к 50°. Предложено полуэмпирич. ур-ние для вычисления парциальных мольных объемов газов в р-рах у изученных и аналогичных двухкомпонентных систем: $2{,}303\,RT\,/\,(P-1)\lg f\,/\,Kx = \overline{v_0} - C \times (P+1)$, где v_0 — парциальный мольный объем газа при $P \to 0$; β — средняя сжимаемость газа в р-ре; $C = v_0\beta/2$; $\lg K$ — константа, эквивалентная — $\lg x$ при $P = 1$; *f* — летучесть газа. С. Б.

64475. Прямое определение диаграммы растворимости при температуре кипения. Риус, Альфонсо (Determination directa de duagramas de solubilidad a temperatura de ebullicion. Ríus A., Alfonso C.), An. Real soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 9—10, 571—580 (исп.; рез. англ.)

Описаны прибор и прямой метод определения кривых растворимости и коннод при т-ре кипения. Кривые растворимости получены синтетич. методом. Для определения коннод отбираются пробы каждой из фаз и анализируются. Метод прост и надежен для получения удовлетворительных данных по азеотропной ректификации. Изучена система уксусная к-та — вода — толуол при т-ре кипения. С. Р.

64476. Диаграмма смешиваемости и равновесия распределения в системе вода — бензол — уксусная кислота. Тальявини, Арик, Бьянкани (Diagramma di mischibilita ed equilibrio di ripartizione nel sistema acqua — benzene — acido acetico. Tagliavini Giuseppe, Arich Guido, Biancani Manfredo), Ann. chimica, 1955, **45**, № 4—5, 292—305 (итал.)

Приведен состав жидких фаз, находящихся в равновесии при т-рах 60, 70, 80, 90, 100, 110 и 120° и даны диаграммы равновесия распределения в тройной системе H_2O — CH_3COOH — C_6H_6 при 60, 90 и 120°. Б. А.

64477 Д. Физико-химическое исследование систем $NaCl - BeCl_2$ и $KCl - BeCl_2$. Бычков Н. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1955

64478 Д. О газообразном дихлориде кремния. Определение стандартных теплот образования и энтропии. Никль (Über die Existenz des gasförmigen Siliciumdichlorides. Bestimmung. s. Bildungswärme u. Normalentropie. Nickl Julius. Diss. Tech. H., Stuttgart, 1953, V, 143, Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 1082 (нем.)

64479 Д. Фазовые равновесия в системах с этиленом в сверхкритическом состоянии. Тодд (Phase equilibria in systems with supercritical ethylene. Todd David Burton. Doct. diss., Princeton Univ., 1952), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 3, 383 (англ.)

64480 Д. Термическая аккомодация гелия, неона и аргона на чистом вольфраме при 77—303° К. Силверней л (The thermal acomodation of helium neon, and argon on clean tungsten from 77° to 303° K. Silvernail Walter Lawrence. Doct. diss., Univ. Missouri, 1954). Dissert. Abstrs, 1955 **15**, № 1, 50—51 (англ.)

64481 Д. Коэффициенты аккомодации инертных газов на алюминии, вольфраме, платине и никеле и их зависимость от поверхностных условий. Фост (The accommodation coefficients of the inert gases on aluminum, tungsten, platinum, and nickel and their dependence on surface conditions. Faust John William, Jr, Doct. diss., Univ. Missouri, 1954). Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 1, 49 (англ.)

64482 Д. Теплоты образования $TiCl_3$ и $TiCl_2$. Клифтон (Heats of formation of titanium trichloride and titanium dichloride. Clifton David Geyer. Doct. diss., Ohio State Univ, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 987 (англ.)

См. также: Фазовые переходы 64283, 64296—64298, 64307, 64323, 64380, 64386, 64670, 64693, 65681. Термохимия 64191, 64192, 64211, 64652. Термодинамика: кристаллов 64327, 64334, 64378, 65685; жидкостей и газов 64396—64398. Ур-ния состояния 64406, 67320. Равновесия 64485, 64575—64581, 64695. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 64291, 64309, 64310, 64530; неорганич. 64308, 64360, 64562, 64586, 64636, 65682, 65683, 65688, 65783; органич. 64400, 64498, 64560, 64625, 64642, 64643, 65162. Приборы и методы 65457, 65515. Др. вопр. 64210, 64278, 65133, 65134, 65147, 65153; 18724Бх, 18807Бх

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

64483. Химическая статика и кинетика. Гинье (Statique et cinétique chimiques. Guinier G.), Bull. Union physiciens, 1956, **50**, № 427, 275—276 (франц.)

На примере р-ции $CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2$ показано, что дробные порядки прямой и обратной р-ций приводят к термодинамически правильному выражению для константы равновесия. Х. Б.

64484. О температурной зависимости скорости реакции. Хайн, Робертсон (On the temperature dependence of the reaction velocity. Hyne J. B., Robertson R. E.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 10, 1544—1551 (англ.)

Отмечая непригодность ур-ния Аррениуса для некоторых р-ций в р-рах, авторы использовали три типа приближенных ур-ний для изменения энергии активации с т-рой, имеющих вид степенного ряда. В. С.

64485. Дисперсия и поглощение звука в неидеальных газах при общем химическом равновесии и их приложение к химической кинетике. Табути (Dispersion and absorption of sound in imperfect gases in general chemical equilibrium and its application to chemical kinetics. Tabuchi Daisaku), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2033—2037 (англ.)

Рассматривается дисперсия и поглощение звука в неидеальном газе со многими компонентами, которые реагируют между собой. При прохождении звука число молей каждого в-ва меняется периодически $n_Q = \overline{n}_Q + (\Delta n_Q) \exp(i\omega t)$ ($\overline{n}_Q$ — число молей при хим. равновесии и при отсутствии звука, Δn_Q — амплитуда изменения числа молей, вычисленная вблизи положения равновесия из ур-ний кинетики (вынужденное колебание конц-ии)). В качестве примеров рассмотрена смесь идеальных газов, случай отсутствия р-ции в неидеальном газе, а также произведен расчет р-ции $A \rightleftarrows B + B$ в неидеальном газе. Таким образом можно определить константу скорости хим. р-ции и теплоту р-ции путем измерения скорости и поглощения звука в реагирующей смеси. Е. Н.

64486. Отрыв атомов водорода трифторметильными радикалами. Додд, Смит (Abstraction of hydrogen by trifluoromethyl radicals. Dodd R. E., Smith J. W.), Reserach, 1955, **8**, № 12, S63—S64 (англ.)

При фотолизе CF_3CHO в газовой фазе (150—400°) продуктами р-ции являются CF_3H, C_2F_6, CO и H_2. Предполагая, что CF_3H и C_2F_6 образуются в результате р-ций $CF_3 + CF_3CHO \rightarrow CF_3H + CF_3CO$ и $2CF_3 \rightarrow C_2F_6$, авторы нашли $E_1 - 1/2E_2 = 8{,}2$ *ккал/моль* и $P_1/P_2^{1/2} = 5{,}3 \cdot 10^{-3}$. В присутствии молекул RH выход CF_3H увеличивается благодаря р-ций $CF_3 + RH \rightarrow CF_3H + R$. Для $(E_3 - {}^1/{}_2E_2)$ и $10^3 P_3/P_2^{1/2}$ получены следующие значения CH_4 10,4; 5; *изо*-C_4H_{10} 4,5; 1,3; CH_3CHO 4,0; 0,8. В. А.

64487. Термическое разложение закиси азота. I. Вторичные каталитические и поверхностные эффекты. II. Влияние добавок газов и теория механизма кинетики. Линдарс, Хиншелвуд (The thermal decomposition of nitrous oxide. I. Secondary catalytic and surface effects II. Influence of added gases and a theory of the kinetic mechanism. Lindars F. J., Hinshelwood Sir Cyril), Proc. Roy. Soc., 1955, **A231**, № 1185, 162—178; 178—197 (англ.)

I. Исследовано влияние гетерог. и каталитич. процессов на вид кривой (k, n), где k — формальная константа скорости р-ции первого порядка, n — начальная конц-ия N_2O. В интервале 0—500 *мм* рт. ст. $k = bn + an/(1 + a'n)$. Кривая состоит из трех линейных участков с разными углами наклона. Р-ция проводилась при 720° в сосудах, сильно отличающихся размерами и состоянием поверхностей. Влияние поверхности слабо сказывается на изменении кривой, т. е. разложение является гомог. р-цией. Исследование образования NO со временем и изменение k от добавок NO показало, что катализ не является определяющей ступенью распада, так как добавки NO увеличивают k только на 10—14%.

II. Исследовано влияние добавок газов X (Ar, N_2, CO_2, CF_4) на ход кривой (k, x), где k — константа скорости разложения, x — давление добавок газов. Опыты производились при давлениях: Na_2O 50—200, X 0—2000 *мм* рт. ст. При этих конц-иях вид кривой (k, x) аналогичен кривой (k, n). Для обоснования зависимости вида $k = \Sigma an/(1 + an)$ постулируется существование двух возбужденных триплетных состояний N_2O^{3*} и N_2O^{3**}, через которые идет разложение N_2O (Herzberg G., Z. phys. Chem., 1932, **B17**, 68). Анализ механизма р-ции в отсутствие добавок газов показал определяющие стадии по мере повышения n: 1) образование N_2O^* (возбужденное состояние) при соударениях; 2) спонтанный переход $N_2O^* \rightarrow N_2O^{3*}$ и $N_2O^* + N_2O \rightarrow N_2O^{3*} + N_2O$; 3) спонтанный распад $N_2O^{3*} \rightarrow N_2 + O$. При наличии добавок на вид кривой (k, x) влияют процессы образования N_2O^{**} и N_2O^{3**}, N_2O^* и N_2O^{3*} за счет соударений с X. Вид кривой $k = \Sigma an/(1 + a'n)$ определяется образованием N_2O^{3*} за счет спонтанных переходов и соударений. С. С.

64488. Катализированное галоидами разложение закиси азота. Кауфман, Герри, Паскал (Halogen catalyzed decomposition of nitrous oxide. Kaufman Frederick, Gerri Norman J., Pascale Donald A.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 32—34 (англ.)

Скорость разложения N_2O, катализированного добавками Cl_2, Br_2, J_2, и C_2H_5J, при 876—1031° К пропорциональна как конц-ии N_2O, так и конц-ии атомов галоида, рассчитанной для равновесной диссоциации. Бимолекулярные константы скорости (*см*^{3} *моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$): равны: для Cl $1{,}3 \cdot 10^{14} \exp(-33\,500/RT)$; Br $2{,}0 \cdot 10^{14}$

exp (—37 000/*RT*); J 2,8·10^{14} exp (—38 000/RT). Лимитирующей стадией в случае Cl авторы считают р-цию $N_2O + Cl \rightarrow N_2 + ClO$ с последующим диспропорционированием $2ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$; атомы Cl образуются в результате объемной р-ции $Cl_2 + M \rightarrow 2Cl + M$, где M — любая частица. Сильное отличие от термич. распада связано с тем, что основной акт проходит без изменения мультиплетности. Д. К.

64489. Разложение смесей ацетальдегида и формальдегида, инициированное радикалами. Лонгфилд, Уолтерс (The radical sensitized decomposition of mixtures of acetaldehyde and formaldehyde. Longfield James E., Walters W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 810—812 (англ.)

При разложении смесей CH_3CHO и CH_2O в газовой фазе (пирексовый сосуд, 384—477°, глубина превращения 30%, давл. смеси ~180 *мм* рт. ст., отношение CH_3CHO/CH_2O равно 0,90—2,96) с добавками биацетила (1,22 *мм* рт. ст.) и окиси этилена (1,2 и 2,2 *мм* рт. ст.), найдены основные брутто-реакции процесса: $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ и $CH_2O \rightarrow H_2 + CO$, кроме них в незначительной степени идет р-ция $2CH_2O \rightarrow CH_3OH + CO$. Сумма образовавшихся H_2 и CH_4 равна общему увеличению давления и несколько меньше давления CO. Равенство величин CH_3CHO/CH_2O в исходной смеси и CH_4/H_2 в продуктах указывает (так как длины цепей достаточно велики), что CH_3CHO и CH_2O в смеси распадаются с одинаковыми скоростями. Изменение т-ры и введение добавок не меняет состава продуктов. Приводится два варианта объяснения результатов, выбор между которыми затруднен отсутствием точных данных об элементарных р-циях: 1) скорости и энергии активации отрыва атома H радикалом или атомом от CH_3CHO и CH_2O равны или, по крайней мере, различие в скоростях р-ций $CH_3 + CH_3CHO$ и $CH_3 + CH_2O$ балансируется в р-циях $H + CH_3CHO$ и $H + CH_2O$, 2) CH_2O быстрее, чем CH_3CHO реагирует с атомами и радикалами, однако в последующей стадии образующиеся радикалы могут реагировать с CH_3CHO и регенерировать исходный альдегид, напр. $HCO + CH_3CHO \rightarrow CH_2O + CH_3CHO$. В. А.

64490. Разложение формальдегида, инициированное радикалами. Лонгфилд, Уолтерс (The radical-sensitized decomposition of formaldehyde. Longfield James E., Walters W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6098—6103 (англ.)

Неинициированное разложение CH_2O при 415—512 ° протекает почти без изменения давления (Δp). Насадка, увеличивающая отношение поверхности реакционного сосуда к объему почти в 35 раз, слегка увеличивает скорость разложения по Δp. Анализом продуктов р-ции установлено, что разложение следует ур-нию $2CH_2O \rightarrow CH_3OH + CO$ (1). Константа скорости (1) при 415° равна ~0,4 *л/моль мин*, энергия активации в интервале 393—458° составляет ~31 *ккал/моль* и предэкспонент $0{,}9 \cdot 10^8 T^{1/2}$ *л/моль мин*. Малые добавки (~1%) окиси этилена (I) при 384—437° вызывают быстрое разложение CH_2O с образованием главным образом CO и H_2 и в значительно меньших кол-вах CH_3OH и CH_4. Насадка заметно уменьшает скорость образования $CO+H_2$, не влияя на скорость образования CH_3OH. Скорость р-ции по Δp постоянна до глубин превращения ~30%. Насадка увеличивает порядок р-ции по I и по общему давлению и не влияет на порядок по CH_2O. Разбавление реакционной смеси инертными газами увеличивает скорость разложения, снижает порядок по CH_2O и не влияет на порядок по I, причем CO_2 действует сильнее, чем N_2. Энергия активации разложения CH_2O, инициированного I, в интервале 384—437° равна ~48 *ккал/моль*. Продукты реакции определялись масс-спектрометрич. и хим. анализом. Результаты для инициированного разложения обсуждены в соответствии с цепным механизмом: $(CH_2)_2O \rightarrow CH_3 + HCO$; $CH_3 + CH_2O \rightarrow CH_4 + HCO$; $HCO \rightarrow H + CO$; $H + CH_2O \rightarrow H_2 + HCO$. Обнаружено, что диметилртуть при 381° и биацетил при 477—489° также инициируют разложение CH_2O. Г. К.

64491. Механизм реакции медленного окисления углеводородов при помощи тихого электрического разряда. Часть I. Основной процесс окисления циклогексана. Иноуэ (無聲放電による炭化水素の低温緩酸化反應機構について.第1報.シクロヘキサンの主酸化過程.井上英一), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, **22**, № 12, 668—671 (япон.; рез. англ.)

Как типичный пример медленного окисления углеводородов в тихом электрич. разряде изучалось окисление циклогексана. В качестве промежуточных продуктов окисления найдены гидроперекись циклогексила и диперекись дициклогексилидена. Механизм окисления хорошо объясняется перекисной теорией Уббелоде (Ubbelohde A. R., Proc. Roy. Soc., 1936, **A152**, 354)

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 14, 9367. M. Nagano.

64492. Абсорбция сернистого ангидрида в растворах основного сернокислого алюминия. III. Кинетика реакции окисления абсорбированной двуокиси серы кислородом. IV. Зависимость скорости реакции окисления абсорбированной двуокиси серы от температуры и наличия катализатора. Бретшнайдер, Августин. V. Определение области протекания реакции между абсорбированной двуокисью серы и кислородом. Бретшнайдер (Absorpcja dwutlenku siarki w roztworacy zasadowego siarczanu glinowego. III. Kinetika reakcji utleniania zaabsorbowanego dwutlenku siarki tlenem. I. IV. Zaleznosc szybkosci reakji utleniania zaabsorbowanego dwutlenku siarki od temperatury i obecnosci katalizatora. Bretsznaider S., Augustyn W. V. Okre-ślenie obszaru reakcji utleniania zaabsorbowanego dwutlenku siarki tlenem. Bretsznajder S.) Przem. chem., 1954, **10**, № 5, 250—256; № 6, 295—299; 1955, **11**, № 3, 115—117 (польск.; рез. русс. англ.)

III. Исследована абс. скорость v_1 (кол-во SO_2, реагирующее в единицу времени) и относительная скорость v_2 (приращение степени превращения SO_2 в единицу времени) р-ции окисления в р-ре основного сульфата Al (**I**) с основностью $n_A = 2{,}5$ (отношение $[SO_3]/[Al_2O_3]$). Установлено, что v_1 и v_2 при 19 и 20° при конц-ии SO_2 18,58 *мг/мл* в атмосфере 98%-ного O_2 почти постоянны в пределах до ~70% превращения. В первой стадии процесс протекает как р-ция нулевого порядка, что подтверждают эксперименты, проведенные при различных т-рах с р-рами разных конц-ий Al_2O_3, SO_3 и SO_2. v_1 пропорциональна конц-ии O_2 в газообразной фазе. Увеличение давления O_2 с 3 на 15 *атм* увеличивает *v* р-ции в 4 раза; v_1 в начальном периоде р-ции не зависит от конц-ии SO_2 в р-ре и составляет 0,5—0,6 *мг* SO_2 в 1 мин.; v_2 тем больше, чем меньше абсорбированного SO_2 содержит р-р и приблизительно обратно пропорциональна начальной конц-ии абсорбированного SO_2 в р-ре **I**. v_1 растет пропорционально квадрату разбавления р-ра **I**. Найдены ур-ния $v_1 = 0{,}11 \cdot R^2$, $v_2 = 0{,}56$. $C + 0{,}31$ (*R* — разбавление р-ра **I**, *c* — конц-ия **I**). A. Wielopolski.

IV. Исследована скорость реакции окисления SO_2 абсорбированного в р-ре основного $Al_2(SO_4)_3$. Окисление осуществлялось воздухом и 98%-ным O_2. Кажущаяся энергия активации в первом случае 7160 *кал/моль*, во втором 8750 *кал/моль*. Скорость р-ции увеличивается в присутствии ионов Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}

(перечислены в порядке возрастания каталитич. действия) и добавок H_2O_2 и $NaNO_2$. Т. К.

V. Скорость диффузии O_2 из газовой фазы в р-р основного сульфата Al при 20° вдвое больше скорости р-ции между O_2 и абсорбированным в р-ре SO_2. Сделан вывод, что при низких т-рах (20—60°) или при высоких конц-иях соли Al (~100 *г* Al_2O_3 в 1 *л*) указанная р-ция протекает в кинетич. области, а при высоких т-рах (>70°) или в менее конц. р-рах (33,3 *г* Al_2O_3 в 1 *л*) в диффузионной области. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 51453. И. Г.

64493. Каталитическое окисление двуокиси серы, абсорбированной раствором основного сульфата алюминия. Бретшнайдер (Katalityczne utlenianie dwutlenku siarki zaabsorbowanego w poztworze zasadowego siarczanu glinowego. Bretsznajder Stanislaw), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2—3 227—242 (польск.; рез. англ., русс.)

На основании результатов работ автора (см. пред. реф.) по кинетике окисления растворенным кислородом SO_2, абсорбированной р-ром основного сульфата Al, предлагается наиболее вероятный механизм р-ции. Соединения Fe, присутствующие в небольших кол-вах в р-ре, действуют как катализаторы. Сульфаты Fe образуют комплексное соединение с SO_2. Р-ции окисления происходит одновременно по двум механизмам: цепному и каталитич. Ранее известный цепной механизм автор дополняет р-цией обрыва цепи при взаимодействии радикалов OH с комплексным соединением Fe^{3+} с CSO_2, играющим роль ингибитора в этом процессе. Автор предлагает механизм каталитич. р-ции, в котором упомянутое комплексное соединение является промежуточным продуктом. Увеличение конц-ии комплексного соединения увеличивает скорость каталитич. р-ции, а вместе с тем ингибирует цепную р-цию. В конц. р-рах основного сульфата Al р-ция окисления абсорбированной SO_2 идет преимущественно по каталитич. механизму, а в разведенных р-рах — преимущественно по цепному механизму. Д. Т.

64494. О каталитической двойственности ионов Mn^{2+} и активности микроследов этого элемента. Краузе, Вольский (O katalitycznej dwulicowości jonów Mn^{++} i aktywności mikrośladów tego pierwiastka. Krause Alfons, Wolski Włodzimierz), Roczn. chem., 1954, **28**, № 4, 539—548 (польск.; рез. нем.)

Ионы Mn^{2+}, осажденные на цианамиде кальция (0,1 или 0,2 *г* носителя в 1 *мл* р-ра, содержащего 10^{-4}—10^{-15} *г* Mn^{2+}) до конц-ии 10^{-7} *г* Mn^{2+}, ускоряют разложение H_2O_2 (150 *мл* 0,3%-ного р-ра), а при конц-иях 10^{-8}—10^{-13} *г* оказывают тормозящее влияние. Ингибиторное действие не зависит от конц-ии. Влияние ионов Mn^{2+} наблюдается еще при разбавлении $1:1{,}5\cdot10^{15}$. H. Buchowski

64495. Активирование перекиси водорода. I. Структура пероксимолибденового соединения. Чаньи (A hidrogénperoxid aktiválásáról. I. A peroxi-molibdenát-ionok szerkezete. Csányi László), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 1, 1—9 (венг.; рез. англ.)

H_2O_2 реагирует с ионами как моно-, так и полимолибдата с образованием дигидропероксимолибдата. Образование моногидропероксимолибдата не наблюдается. H_2O_2 повышает pH р-ра, содержащего ионы мономолибдата, и понижает pH р-ра, содержащего ионы полимолибдата. Константа равновесия р-ции образования дигидропероксипроизводного из мономолибдата $K_3 = 2{,}5\cdot10^{-4}$. В молекуле дигидропероксимолибдата обе молекулы H_2O_2 присоединены в виде пергидроксильных групп, одна из которых сильно диссоциирована $K_1 = 3\cdot10^{-3}$), другая имеет слабые кислотные свойства ($K_2 = 7\cdot10^{-10}$). Можно предположить, что при полимеризации ионов мономолибдата под влиянием к-ты образуется не однородный продукт, а равновесная система различных агрегатов. Образование пероксимолибдата мало вероятно.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 22, 15412. István Finály.

64496. Кинетика восстановления иона перхлората трехвалентным титаном в разбавленных растворах. Дьюк, Куинни (The kinetics of the reduction of perchorate ion by Ti (III) in dilute solution. Duke Frederick R., Quinney Paul R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 14, 3800—3803 (англ.)

Кинетика р-ции $8\,Ti\,(3+) + ClO_4^- + 8H^+ \rightarrow 8\,Ti\,(4+) + Cl^- + 4H_2O$ (1) при 20—50° изучалась в разб. р-рах путем определения конц-ии непрореагировавшего Ti(3+) по ходу р-ции. Р-ция следует первому порядку по Ti(3+) и ClO_4^-, при конц-иях ClO_4^- выше 1,0 *моль/л* порядок по ClO_4 становится выше, что, повидимому, обусловлено увеличением коэфф. активности иона ClO_4^- с повышением конц-ии. Зависимость кажущейся константы скорости (k') от конц-ии к-ты выражается соотношением $k' = k_0 + k_1[H^+]$, что указывает на протекание р-ции (1) двумя путями. Добавки хлоридов оказывают тормозящее действие, что, по мнению авторов, обусловлено образованием иона $TiCl^{2+}$ в присутствии хлоридов. Предложен механизм восстановления и вычислены константы скорости, энергии и энтропии активации для элементарных стадий р-ции (1). Г. К.

64497. Реакции между тиосульфатом натрия и серной кислотой в растворах. Баркан А. С., Жучкова Е. И., Уч. зап. Белорусс. ун-та, 1955, вып. 24, 123—137

Исследована концентрационная зависимость периода индукции (τ) (промежуток времени от начала р-ции до визуально наблюдаемого помутнения р-ра от выделившейся серы) в р-ции между $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4 в р-ре H_2O при 0° и 20°. При постоянном соотношении конц-ий реагентов τ быстро растет с увеличением разбавления H_2O. При изменении соотношения реагентов τ проходит через минимум при избытке одного из них в 2—2,5 раза и затем очень мало зависит от соотношения их конц-ий. При увеличении конц-ии соли τ уменьшается в 2—2,5 раза сильнее, чем при таком же увеличении конц-ии к-ты, причем τ чувствительнее к изменению конц-ии реагентов в области больших разбавлений. Р. М.

64498. Скорость разложения BF_4^- в водно-этаноловой смеси; растворимость тетрафторобората натрия в воде и спиртах. Рысс И. Г., Плит В. А., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 1, 19—27

Константы скорости гидролитич. разложения BF_4^-, протекающего по ур-нию р-ций первого порядка, в р-рах $NaBF_4$ (I) в воде и в водно-спиртовой смеси (50,6 вес.% C_2H_5OH) соответственно равны: при 49,8° $3{,}58\cdot10^{-5}$ и $3{,}44\cdot10^{-6}$, при 70° $1{,}85\cdot10^{-4}$ и $(1{,}76—1{,}79)\cdot10^{-5}$ мин.$^{-1}$; введение спирта уменьшает энтропию активации р-ции, но не изменяет теплоты активации. Определенная в отсутствие помех, вызываемых гидролизом BF^-_4, растворимость I в воде при 0°, 11,0, 13,3, 20, 23,1, 25, 35 и 50° соответственно равна 41,95, 46,00, 46,99, 49,28, 50,17, 50,73, 53,76 и 57,42%; эвтектика содержит 37,12% I и плавится при —10,69°. Донной фазой при всех т-рах является безводный I в отличие от $NaClO_4$, образующего устойчивый моногидрат. Растворимость I в абс. спирте при 0°, 25, 40, 50 и 60° соответственно равна 0,28, 0,47, 0,64, 0,82 и 1,00%; в метаноле при 0°, 25 и 40° растворимость I равна 2,86, 4,17 и 5,15%. Изучена растворимость I в водно-спиртовых смесях при 0° и 50°; перекристаллизацию I ведут из водно-спиртовой смеси с 40—50% спирта при

XUM

т-рах от 60° до —10°. Описана методика синтеза х. ч. I. И. Р.

64499. Реакции изотопного обмена в пятихлористом фосфоре. Даунс, Джонсон (Isotopic exchange reactions of phosphorus pentachloride. Downs James J., Johnson Rowland E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2098—2102 (англ.)

Изучен изотопный обмен Cl между PCl_5 и Cl_2^{36} в р-ре CCl_4 с целью обнаружить неэквивалентность атомов Cl в PCl_5. Препарат содержал примеси необменивающегося $POCl_3$. В ходе опытов конденсировалась влага, дававшая HCl. Этим объяснено ускорение обмена при переходе от 25° к 0°. После обмена Cl_2 отделялся для измерения активности продуванием N_2, а в опытах разложения полученного PCl_5 — встряхиванием с Hg. Анализ кинетич. кривых обмена после поправок на необменявшийся Cl из примеси $POCl_3$ дает указания на 2 процесса: медленный мономолекулярный обмен двух атомов Cl и начальный обмен трех атомов Cl с периодом полураспада $\leqslant$5 сек. Обмен Cl_2 с PCl_5 в ходе р-ции $PCl_3 + Cl_2$ дает аналогичный результат. Авторы заключают, что в бипирамиде PCl_5 три экваториальных атома Cl_E реагируют легче, чем два меридиональных Cl_M, и приписывают это разной гибридизации связей $P-Cl_E$ и $P-Cl_M$. А. Б.

64500. Двуокись азота как катализатор при автоокислении бромистоводородной кислоты. Мертон-Бингем, Поснер (Nitrogen peroxide as a catalyst for the autoxidation of hydrobromic acid. Merton-Bingham B. E., Posner A. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2634—2638 (англ.)

При 50° и давл. 1 *ат* изучена р-ция $HBr + O_2 \rightarrow Br_2$, катализированная NO_2. Br_2 определялся иодометрически. Р-р HBr либо вводился в реакционный сосуд (РС), предварительно заполненный смесью $O_2 + NO$ (или $O_2 + NO + N_2$), и время опыта отсчитывалось с момента включения мешалки, либо непрерывно подавался с постоянной скоростью и с той же скоростью отбирался из РС, причем р-р разбрызгивался при помощи вращающегося стеклянного диска. Скорость р-ции (w) пропорциональна [NO] и зависит от $[O_2]$ и [HBr]. Увеличение уд. поверхности (S/V) не влияет на w. При быстром перепуске р-ра во время р-ции в другой РС, заполненный лишь O_2, р-ция сразу же прекращалась. При проведении р-ции в установке непрерывного тока w сильно падает во времени. Падения w не наблюдается при циркуляции одного и того же р-ра HBr. Энергия активации равна 10,7 *ккал/моль*. Из газовой фазы фракционной разгонкой выделено малорастворимое промежуточное в-во (NOBr). В жидкой фазе спектрофотометрически обнаружен хорошо растворимый продукт с полосой поглощения λ = 620—660 *мμ*. Г. К.

64501. Термическое разложение ароматических соединений. II. Дихлорбензолы. Каллис, Прайди (The thermal decomposition of aromatic compounds. II. Dichlorobenzenes. Cullis C. F., Priday K.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A224**, № 59, 544—551 (англ.)

Изучалось термич. разложение о-, *м*- и *п*-дихлорбензолов при 700—800°. методом описанным ранее (сообщение I, РЖХим, 1956, 57523). Кинетич. характеристики всех трех изомеров весьма сходны. Добавки NO и NH_3 не оказывают ингибирующего действия на р-цию. Добавки N_2 приводят к незначительному увеличению скорости разложения. Увеличение отношения поверхности к объему в 3 раза увеличивает скорость р-ции на 5—10%. Авторы считают, что р-ция мономолекулярна и цепи почти полностью отсутствуют. Газовые продукты р-ции состоят в основном из HCl и очень небольших кол-в H_2. На каждую разложившуюся молекулу дихлорбензола выделяется примерно 2 молекулы HCl. Баланс по водороду не может быть сведен ввиду наличия органич. осадка на стенках сосуда. Сравнение термич. распада бензола, хлорбензола и дихлорбензолов показывает, что введение заместителя в ароматич. кольцо уменьшает стабильность в-ва, но относительное положение заместителей в кольце роли не играет. З. М.

64502. Изучение пиролиза органических бромидов. Часть II. Пиролиз бромистого *н*-пропила. Эйджнус, Макколл (Studies in the pyrolysis of organic bromides. Part II. The pyrolysis of *n*-propyl bromide. Agius P. J., Maccoll Allan), J. Chem. Soc., 1955, March, 973—978 (англ.)

Кинетика распада бромистого пропила (I) на HBr и пропилен (II) изучалась при 300—380°. В интервале 40—500 *мм* рт. ст. р-ция следует порядку 3/2. Константа скорости р-ции $k = 7{,}24 \cdot 10^{10} \exp(-33800/RT)$ *моль*$^{-1/2}$ *мл*$^{1/2}$*сек*$^{-1}$. Изменение в 17 раз отношения поверхности реакционного сосуда к объему слабо влияет на k. Пропилен сильно ингибирует р-цию. Авторы делают вывод, что распад I происходит гомогенно по цепному механизму: $I \rightarrow C_3H_7 + Br$; $Br + I \rightarrow HBr + CH_3\dot{C}HCH_2Br$ (III); $III \rightarrow II + Br$. Предполагается, что обрыв цепи происходит при соединении атома Br с радикалом $\cdot CH_2CH_2CH_2Br$ (или $CH_3CH_2\dot{C}HBr$) в отличие от III, неспособного к распаду на II и атом Br. Принимая, что р-ция зарождения цепи идет с константой скорости $k = 10^{13} \exp(-67900/RT)$ сек$^{-1}$, авторы приходят к величине 10^7 для длины цепи р-ции при 600° K и 300 *мл* рт. ст. Часть I см. РЖХим, 1956, 46386. А. Ш.

64503. Термический распад перекисей бензоила и α-кумила в кумоле. Бейли, Годин (The thermal decomposition of dibenzoyl and di-α-cumyl peroxides in cumene. Bailey H. C., Godin G. W.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 1, 68—73 (англ.)

Константа скорости k распада перекиси бензоила (I) и перекиси α-кумила (II) в кумоле (III) представлена как $k = k_1 + k_2\ [I]^{1/2}$ (k_1 и k_2 — константы мономолекулярного и цепного распада). Получены следующие значения констант: для I $\lg k_1$ (*сек.*$^{-1}$) = 13,0796 — (28 830 ± ± 470)/2,303 RT; $\lg k_2$ (*л*$^{1/2}$*моль*$^{-1/2}$*сек*$^{-1}$) = 13,7391 — — (28810 ± 700)/2,303 RT; для II $\lg k_1$ = 14,6349—(34490 ± ± 520)/2,303 RT. Константа распада II в III не зависит от конц-ии II. В продуктах распада (0,185 *моль/л*, 136,5°) при помощи ИК-спектров найдены (в молях на моль распавшейся II): фенилдиметилкарбинол (IV) 0,95; ацетофенон (V) 1,11; CH_4 (газ, неконденсирующийся при — 183°) 1,16; ди-α-кумил 0,91; α-метилстирол (при 145—160°) не обнаружен. Авторы принимают следующий механизм р-ции распада II в III: $ROOR \rightarrow 2RO$; $RO\cdot \rightarrow CH_3 +$ ацетофенон (1), $RO\cdot + RH \rightarrow ROH + R\cdot$ (2), $2R\cdot \rightarrow RR$. Из температурной зависимости отношения V : IV определена разность энергий активации (7,3 *ккал/моль*) для р-ций (1) и (2). Р. М.

64504. Кинетика реакций перекисей с аминами. IV. О порядке реакций алифатических вторичных аминов с перекисью бензоила. Чалтыкян О. А., Атанасян Е. Н., Гайбакян Д. М., Докл. АН АрмССР, 1956, **22**, № 1, 13—16 (рез. арм.)

Р-ция взаимодействия перекиси бензоила (I) (0,125—0,025 *М*) с диэтиламином (II) (0,025—0,05 *М*) в р-ре диоксана протекает с самоторможением, усиливающимся при уменьшении конц-ии I и II. Р-ция *н*-дибутилового амина (III) с I в р-ре эфира при 0°—20° и конц-иях I 0,125—0,025 *М*, II 0,025—0,05 *М* протекает по второму порядку. Энергия активации равна 14,6 *ккал/моль*. При конц-иях I 0,05 *М* и III 0,2 *М* р-ция уско-

ряется во времени. Авторы объясняют самоторможение влиянием бензойной к-ты, образующейся в результате р-ции, на эффективную конц-ию амина, а ускорение — цепным характером р-ции. Сообщение III см. Докл. АН АрмССР, 1952, **15**, 241. Р. М.

64505. **Кинетика теплового и фотохимического обмена между иодистым бензилом и иодом. Газит, Нойс** (Kinetics of the thermal and photochemical exchange between benzyl iodide and iodine. Gazith Moshe, Noyes Richard M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6091—6098 (англ.)

Исследованы тепловой и фотохим. обмены иодом между $C_6H_5CH_2J(BJ)$ и меченым J_2 в р-ре гексахлорбутадиена-1,3. Скорость теплового обмена подчиняется ур-нию: $R = 10^{12,42} \exp [-26060/RT] [BJ][J_2]^{1/2}$ *моль/л сек*. Р-ция тормозится воздухом, в присутствии которого кинетика описывается ур-нием: $R = k[BJ]^{1/2}[J_2]$. При изменении соотношения $[J_2]/[BJ]$ от 0,000333 до 2,0 фактор замедления теплового обмена воздухом снижается от 250 до 3. При облучении рассматриваемых р-ров светом λ 5461 A при т-рах 25—36° свет поглощается главным образом J_2. Предлагается цепной механизм р-ции обмена BJ и J_2 с инициированием цепей путем диссоциации обеих молекул и распространением цепей попеременно атомами J и бензильными радикалами. Допускается возможность прямого замещения иода BJ атомами радиоиода. Рассчитаны константы всех 7 элементарных р-ций предложенного механизма. Обмен иода в системе $BJ + J_2$ сравнивается с ранее изученными обменами в системах $J_2 +$ *транс*-$C_2H_2J_2$ (I) (Noyes R. M. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 1319) и $J_2 + CH_2CHCH_2J$ (II) (РЖХим, 1955, 15988). Обмены $BJ + J_2$ и $J_2 + I$ характеризуются одинаковым механизмом и энергией активации, но различными энтропийными факторами. Присоединение атома J к двойной связи I в переходном состоянии менее вероятно, чем отщепление атома J от BJ. Обмен $J_2 +$ II может протекать не только через атомный, но и через молекулярный механизм. Б. К.

64506. **Фотоинициированное присоединение меркаптанов к олефинам. II. Кинетика присоединения *н*-бутилмеркаптана к 1-пентену. Онышук, Сиверц** (The photoinitiated addition of mercaptans. II. The kinetics of the addition of *n*-butyl mercaptan to 1-pentene. Onyszchuk M., Sivertz C.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 5, 1034—1042 (англ.)

Исследована кинетика присоединения *н*-бутилмеркаптана (I) к 1-пентену (II) при 25°, инициированного радикалами, образующимися при фотолизе динитрила азодиизомасляной к-ты, рассчитаны константы скоростей р-ции присоединения радикала, образующегося из I, к II ($7 \cdot 10^6$ *л/моль сек*) и р-ции передачи цепи при взаимодействии алкильного радикала с I ($1,4 \cdot 10^6$ *л/моль сек*). Отмечается, что р-ция роста цепи и р-ция отрыва водорода от α-метиленового атома углерода II протекает с незначительными скоростями. Часть I см. РЖХим, 1956, 12464. А. П.

64507. **Кинетическое изучение окисления ароматических соединений перманганатом калия. Часть II. Замещенные толуолы. Часть III. Этилбензол. Каллис, Ладбери** (Kinetic studies of the oxidation of aromatic compounds by potassium permanganate. Part II. Substituted toluenes. Part III. Ethylbenzene. Cullis C. F., Ladbury J. W.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1407—1412; Aug., 2850—2854 (англ.)

II. Начальная скорость окисления *W* при 50° $KMnO_4$ в 54%-ной CH_3COOH замещенных толуолов $CH_3C_6H_4R$ в *моль л*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$ и энергии активации *E* в *ккал/моль* равны для R = H $w \cdot 10^5 = 15,7$, *E* 13,2; *o*-CH_3 110, 10,3; *м*-CH_3 96,6, 13,0; *n*-CH_3 49,6, 13,2; *o*-COOH 13,9, 14,9; *м*-COOH 8,44, 13,9; *n*-COOH 7,46, 13,9; *o*-NO_2 0,72, 13,8; *м*-NO_2 1,15, 11,8; *n*-NO_2 2,44, 14,7; *o*-Cl 2,86, 13,8; *м*-Cl 4,96, 15,7; *n*-Cl 5,16, 14,6; для замещенных бензойных кислот RC_6H_4COOH при R = H $w \cdot 10^5 = 0,6$, $E = 11,8$; для R = *o*-NO_2 (I) $w \cdot 10^5 = 0,6$, R = *o*-Cl (II) 1,7; R = *o*-COOH (III) 2,8. Р-ции первого порядка по $KMnO_4$. Порядок по органич. соединению в разных случаях лежит в пределах 0—1. В случае ксилолов, а также I, II и III кинетич. кривые имеют S-образный характер. При окислении ксилолов основными продуктами являются соответствующие толуальдегиды и толуиловые к-ты, а также CO_2.

III. Окисление этилбензола (IV) и некоторых его производных $KMnO_4$ изучалось в 54%-ной водн. CH_3COOH. IV дает при окислении главным образом ацетофенон (V), а также приблизительно в одинаковых кол-вах бензойную к-ту и CO_2. На начальных стадиях р-ция для всех реагентов — первого порядка по обеим компонентам, причем константы скорости (при 50°) *k* в (*л/моль мин*) и энергии активации (*ккал/моль*) для IV соответственно равны 1,89 и 14,8; для 1-фенилэтанола 8,08 и 14,8; для V 0,355 и 15,9; *k* для 2-фенилэтанола 1,65, для фенилацетальдегида (VI) 300; для фенилуксусной к-ты 0,675. На глубоких стадиях окисления кинетич. зависимости носят сложный характер. В случае V и VI скорость через некоторое время становится постоянной, причем в случае V установлено, что скорость равна скорости енолизации, измеренной независимым путем. Таким образом окислению подвергается преимущественно енольная форма, причем енолизация является лимитирующей стадией. Часть I см. РЖХим. 1956, 408. Д. К.

64508. **Корреляция скоростей сольволиза с помощью уравнения с четырьмя параметрами. Суэйн, Мозли, Баун** (Correlation of rates of solvolysis with a four — parameter equation. Swain C. Gardner, Mosely Robert B., Bown Delos E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3731—3737 (англ.)

Показано, что между константами скорости сольволиза (*k*) различных соединений, включая алкилгалогениды нормального и изостроения, галоидангидриды к-т, эфиры типа $(C_6H_5)_3COCOCH_3$, в различных р-рителях (от спиртов до органич. к-т) существует связь, выражаемая ур-нием $\lg (k/k_0) = c_1d_1 + c_2d_2$ (1), k_0 относится к сольволизу в 80%-ном водн. р-ре C_2H_5OH, константы c_1 и c_2, d_1 и d_2 зависят от применяемого в-ва и р-рителя. Ур-ние выведено на основе представлений, согласно которым р-ритель в р-ции участвует в качестве нуклеофильного и электрофильного агента, константы d_1 и d_2 отражают склонность р-рителя к выполнению этих функций. Приведены значения c_1 и c_2 для 25 соединений, константы d_1 и d_2 для 18 р-рителей, полученные с помощью ур-ния (1) из 146 значений $\lg k/k_0$ И. М.

64509. **Корреляция скоростей сольволиза с помощью специального уравнения с двумя параметрами. Суэйн, Дитмер, Кайзер** (Correlation of rates of solvolysis with a special two-parameter equation. Swain C. Gardner, Dittmer Donald C., Kaiser Laura E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3737—3741 (англ.)

Предложено ур-ние, описывающее изменения констант скорости (*k*) сольволиза различных органич. бромидов и хлоридов RX при изменении р-рителя: $\lg (k/k_0)_A - \lg (k/k_0)_{A_0} = ab$ (1), *k* относится к сольволизу RX(A) или CH_3Br (A_0) в данном р-рителе, k_0 — то же для сольволиза в 80%-ном водн. р-ре C_2H_5OH; *a* — константа, зависящая от природы RX, *b* — от характера р-рителя. Ур-ние охватывает данные по сольволизу различных RX, включая *трет*-бутилхлорид (I), *н*-бутилбромид, *n*-нитробензоилхлорид, в таких р-рителях как CH_3OH, *н*-$C_4H_7NH_2$, HCOOH. Определены значения *a* для

XUM

15 соединений и b для 19 р-рителей при условии $b = 0,00$ для 80%-ного р-ра C_2H_5OH, $a = 0,00$ для CH_3Br, $a = 1,00$ для I. Предполагается, что a зависит в основном от электронной плотности центрального атома С, при котором происходит замещение, и является функцией обратной т-ры; константа b зависит от кислотности р-рителя и диэлектрич. постоянной среды и не зависит от т-ры. И. М.

64510. О кинетике реакции 1-хлор-2-нитроэтана с водой. Сообщение III. Симонетта, Фавини (Sulla cinetica della reazione tra 1-cloro-2-nitroetano ed acqua. Nota III. Simonetta Massimo, Favini Giorgio), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. fis., mat. e natur., 1955, **18**, № 6, 636—641 (итал.)

Исследована кинетика р-ции 1-хлор-2-нитроэтана (**I**) с водой в смесях вода-диоксан (**II**), вода-ацетон (**III**) и вода-муравьиная к-та (**IV**) при различном соотношении компонентов и конц-ии **I** 0,1 н. Величины мономолекулярных констант скорости k_1 (мин.$^{-1}$) при равных т-ре и конц-ии H_2O одинаковы в р-рах **II** и **III**, так же как и значения бимолекулярных констант k_2 (*л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$). Однако величины k_1 и k_2 зависят от содержания H_2O в смеси. На этом основании предполагается, что р-ция сольволиза в этих р-рителях является полимолекулярной с участием n молекул H_2O, из которых $n-1$ молекул поляризуют связь C—Cl и одна молекула непосредственно участвует в акте замещения атома Cl. Добавки HCl и NaCl не меняют скорости р-ции. В смесях H_2O с **IV** величина k_1 отличается от значений k_1 в смесях с **II** и **III** при равных т-рах и конц-иях H_2O и уменьшается со временем р-ции, что зависит от образования HCl, тормозящей р-цию. Добавка к-т стабилизирует значения k_1 во времени, а добавки солей (0,1 н. KBr, KCl) ускоряют сольволиз. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 15969. В. Щ.

64511. Гидролиз моно- и дибензилфосфатов. Кумамото, Уэстхеймер (The hydrolysis of mono — and dibenzyl phosphates. Kumamoto Junji, Westheimer F. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2515—2518 (англ.)

Кинетика гидролиза дибензилгидрофосфата (**I**) и монобензилдигидрофосфата (**II**) изучалась при 75,6° в интервале pH 0,05—7,00 при ионной силе р-ра 1 в запаянных ампулах в атмосфере N_2. Определялось кол-во бензилового спирта и неорганич. фосфата. Индикаторным методом определены константы диссоциации (*моль/л*): для **I** $K = 9 \cdot 10^{-2}$, для **II** $K_1 = 2,65 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 7,66 \cdot 10^{-7}$. Скорость гидролиза v описывается ур-нием: $v = k_1 (H^+)(E) + k_2 (E) + k_3 (E^-)$, где (E) — конц-ия **I** или **II**. Гидролиз дианиона **II** не обнаружен. Найдены следующие величины k: для **I** $k_1 = 5,22 \cdot 10^{-3}$ *л/мольмин*, $k_2 = (0,7 \cdot 10^{-4})$ мин.$^{-1}$, $k_3 = 5,78 \cdot 10^{-5}$ мин.$^{-1}$; для **II** соответственно $2,72 \cdot 10^{-2}$, $1,9 \cdot 10^{-3}$ и $2,50 \cdot 10^{-6}$. Предполагается, что гидролиз **I** и **II** в противоположность бензил- и этилфосфату происходит путем разрыва связи C—O. Полученные данные соответствуют механизму р-ции, предложенному авторами ранее (РЖХим, 1956, 19137). А. Р.

64512. Скорости сольволиза трифенилметил-, *трет*-бутил- и *н*-бутилгалогенидов. Суэйн, Мозли (Rates of solvolysis of triphenylmethyl, *t*-butyl and *n*-butyl halides. Swain C. Gardner, Mosely Robert B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3727—3731 (англ.)

Значения параметра E (*ккал/моль*) ур-ния Аррениуса для сольволиза трифенилметилфторида (**I**) в абс. C_2H_5OH в интервале 30—40° составляют 19,8, в 80%-ном водн. р-ре 15,3, в 40%-ном р-ре 10,2, в 70%-ном CH_3OH 14,1, в 70%-ном ацетоне 24,4. Изменения константы скорости р-ции (k) при изменении р-рителя не передаются ур-нием $\lg k/k_0 = my$(1) (Grunwald E., Winstein S., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 846). Показано, что *трет*-бутилхлорид (**II**) проявляет промежуточную между **I** и *н*-бутилбромидом (**III**) тенденцию к изменению k с природой р-рителя. Предполагается, что при сольволизе различных по характеру соединений как **I**, **II**, **III**, *n*-нитробензоилхлорид изменения в характере переходного состояния выражаются лишь в различной степени ковалентности рвущейся связи. И. М.

64513. Кинетика реакции между *o*-хлорнитробензолом и этаноламином. Гордон, Олфри, Беккер (Kinetics of the reaction between *o*-chloronitrobenzene and ethanolamine. Cordon Philip L., Alfrey T. A., Becker Ernest I.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 7, 583—587 (англ.)

Скорость р-ции (57—82°) замещения хлора в *o*-хлорнитробензоле (**I**) при действии этаноламина (**II**), приводящая к образованиям N-(2′-нитрофенил)-этаноламина, подчиняется ур-нию первого порядка по отношению **I**, энтальпия активации ($\Delta H^{\ddagger}$) 9,4 *ккал/моль*, энтропия активации ($\Delta S^{\ddagger}$) — 51,3 энтр. ед. При разбавлении **II** 2-бутоксибутанолом, метанолом, этанолом, изопропанолом, гексанолом, диоксаном, *н*-бутиловым эфиром, пиридином константа скорости уменьшается согласно ур-нию: $k = [\mathbf{I}]/(2,42 \cdot 10^5 + b$ [р-ритель]) (b — константа, характерная для р-рителя). При добавлении фенола к р-ру **I** и **II** в CH_3OH значения k вначале возрастают, а затем падают, проходят через максимум. Для р-ции *н*-бутиламина с **I** в интервале 57—76° $\Delta H^{\ddagger}$ 18,0 *ккал*, $\Delta S^{\ddagger}$ — 27,5 энтр. ед. Авторы полагают, что р-ция **I** с **II** протекает через переходное состояние циклич. строения; NH_2-группа **II** взаимодействует с атомом-C, при котором происходит замещение, а OH-группа **II** связана с отделяющимся ионом Cl^-. Влияние р-рителей объясняется сольватацией групп NH_2 и OH молекулы **II**, препятствующей образованию переходного состояния. И. М.

64514. Диарилиодониевые соли. III. Кинетика реакции дифенилиодония с феноксидным ионом. Берингер, Гиндлер (Diaryliodonium salts. III. Kinetics of the reaction of diphenyliodonium and phenoxide ions. Beringer F. Marshall, Gindler E. Melvin), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3203—3207 (англ.)

Реакция между $C_6H_5C_6H_5J^+$ (**I**) и $C_6H_5O^-$ (**II**) идет с образованием $C_6H_5OC_6H_5$ и C_6H_5J. В H_2O изучение кинетики р-ции осложняется образованием нерастворимых продуктов. В смеси диоксан-H_2O (1 : 1) система гомогенна и при 45—70° р-ция следует второму порядку. $\lg PZ = 12,8$ сек.$^{-1}$, энергия активации $E = 25,9$ *ккал/моль*. В р-рителе состава диоксан-вода (5 : 1) р-ция следует порядку 3/2. Предполагается, что первой стадией р-ции между **I** и **II** является равновесное образование комплекса $R_2J^{+-}OR$, распадающегося с образованием продуктов р-ции. Из зависимости $\lg k_2$ (k_2 — константа скорости р-ции) от $1/D$ рассчитано расстояние между центрами зарядов в активированном комплексе: $r = 1,7$A. Наклон прямой зависимости $\lg k_2$ от ионной силы р-рителя, равный —2,7, меньше, чем вычисленный по теории Дебая — Гюккеля. Часть II см. РЖХим, 1955, 26275. Ф. Д.

64515. Кинетика и продукты бимолекулярных реакций замещения с фенолятом натрия в метаноле. Ингленд (The kinetics and products of bimolecular substitution reactions of sodium phenoxide in methanol. England B. D.), Chemistry and Industry, 1954, № 37, 1145—1146 (англ.)

Изучались р-ции алкоголиза нуклеофильных реа-

гентов в CH_3OH в присутствии фенолята Na при 70,2°. Дано приближенное значение константы равновесия $K = [C_6H_5O]/[CH_3O]$. $[C_6H_5OH] = 308$. Л. О.

64516. Циклодегидратация анилов. Часть II. Изотопный эффект водорода при циклодегидратации 2-анилинопент-2-ен-4-она. Боннер, Уилкинс (The cyclodehydration of anils. Part II. The hydrogen isotope effect in the cyclodehydration of 2-anilinopent-2en-4-one. Bonner T. G., Wilkins J. M.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2358—2364 (англ.)

При измерении скоростей превращения 2(2,4,6-тридейтероанилин)-пент-2-ен-4-она и соответствующего соединения, содержащего протий вместо дейтерия, в хинолины дегидратацией в среде H_2SO_4 найдено, что отношение k_D/k_H равно 0,66 и 0,71 для 95,7% и 89,2%-ного р-ра H_2SO_4. Предполагается, что малая величина изотопного эффекта обусловлена необходимостью лишь незначительного ослабления связи C — H для образования переходного состояния. Часть I см. РЖХим, 1956, 39057. В. А.

64517. Изучение кинетики винилизации спиртов. Цурута, Комацубара, Фурукава (A kinetic study on the vinylation of alcohol. Tsuruta Teiji, Komatsubara Hiroyuki, Furukawa Junji), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 8, 552—555 (англ.)

При р-ции $C_6H_5C \equiv CH$ (I) с $C_6H_6CH_2ONa$ (130°) в р-ре $C_6H_5CH_2OH$ (II) образуется $C_6H_5CH = CHOCH_2C_6H_5$. Кинетич. измерения показали, что $v = k_2$ [I] α, где k_2 — константа скорости р-ции, равная 87 ± 8, α — относительная ионная активность алкоголята в **I**, определенная потенциометрически (Harned, Cook, J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 496). Исходя из предположения, что в реакционной смеси устанавливается равновесие $C_6H_5CH_2O^- + I \rightleftarrows II + C_6H_5C \equiv C^-$ (1), автор предлагает для скорости р-ции ур-ние: $v = k_3p\cdot[Na][II]^2/\{[II] + k_1[RO^-]\}\{[II] + k[I]\}$, где $p = [I] + [C_6H_5C \equiv C^-]$, $[Na] = [C_6H_5CH_2O^-] + [II]$, k — константа равновесия (1). Это ур-ние в случае низкой конц-ии алкоголята Na принимает вид: $v = k_3\cdot p[Na][II]/\{[II] + k_1[I]\}$. В. А.

64518. Распределение продуктов реакции при хлорировании толуола в боковой цепи. Борелло, Пепори (La distribuzione dei prodotti clorurati nel corso della clorurazione del toluene nella catena laterale. Borello Enzo, Pepori Dorando), Ann. chimica, 1955, **45**, № 6—7—8, 449—466 (итал.)

Изучено распределение продуктов р-ции $C_6H_5CH_2Cl$ (I), $C_6H_5CHCl_2$ (II) и $C_6H_5CCl_3$ (III) при хлорировании толуола (**IV**) в боковой цепи хлором в присутствии PCl_3 при 110—125°. Из совпадения эксперим. и теоретич. кривых распределения продуктов хлорирования сделано заключение, что хлорирование протекает как необратимая р-ция 1-го порядка: **IV → I → II → III**. Соотношение между выходами хлорированных продуктов (для данной степени хлорирования) не зависит от т-ры и скорости введения Cl_2, а зависит только от кол-ва вступившего в р-цию Cl_2. Анализ реакционной смеси проводился по ИК-спектрам и денсиметрически (по калибровочным кривым после предварительной разгонки реакционной смеси на бинарные смеси: **IV + I, I + II** и **II + III**); последний метод наиболее точен. В. Щ.

64519. Энергия активации при распространении пламени. Ван-Вонтергем, Ван-Тиггелен (Energie d'activation dans la propagation de la flamme. Van Wonterghem J., Van Tiggelen A.), Bull Soc., chim. belges, 1955, **64**, № 3-4, 99—121 (франц.)

Энергия активации E в пламенах углеводородов, NH_3, H_2 и CO определялась по изменению нормальной скорости пламени V_0, измеряемой по шлирен-конусу (РЖХим, 1955, 54687) с разбавлением смеси инертными газами N_2, A, He и соответствующему изменению т-ры пламени из соотношения: $V_0 = \text{const.}\ \{T^{-1}Y^i \exp \times \times (-E/RT)\}^{1/2}$, где Y — отношение парц. давлений горючего в разбавленной и исходной смесях, $i = 1$ или $i = 2$ (общий порядок р-ции), T — средняя т-ра в зоне горения. E, определенная по наклону прямых в координатах $\lg V_0 - 1/T$, составляет: для CH_4 40, C_2H_6 39, C_3H_8 39, C_2H_4 36, C_2H_2 31, C_6H_6 40, NH_3 59, H_2 18, CO 22 *ккал/моль*, что, по мнению авторов, близко к энергии активации р-ций разветвления в пламенах. А. С.

64520. Влияние некоторых добавок на скорость восстановления окиси железа водородом. Сгибнев А. Т., Уч. зап. Томск. ун-та, 1955, № 26, 3—8

Показано, что скорость восстановления Fe_2O_3 (I) в струе водорода при 500 и 570° возрастает при добавке к I легковосстановимых окислов Ni_3O_4, CuO и Co_3O_4, а также металлов Ni, Pt, Cu, Mn, Co, и падает при добавках трудновосстановимых окислов MnO_2, Al_2O_3, SiO_2, а также Pd, Cr, Na_2CO_3. Константы скорости р-ции уменьшаются от $34,3\cdot10^{-2}$ до $4,7\cdot10^{-2}$ в следующем ряду: I + 2,4% Ni; I + 3% K_2CO_3; I + 2,5% Pt; I + 1% Cu; I + 10% CuO; I + 10% Ni_3O_4; I + +2,5% Mn; I + 1% Co; чистая I; I + 3% MnO_2; I + +1% Pd; I + 10% Co_3O_4; I + 1% Cr; I + 3% Na_2CO_3; I + 3% SiO_2; I + 3% Al_2O_3. Для чистой I константа скорости $15,6\cdot10^{-2}$. Ускоряющие добавки сокращают время между стадиями восстановления I до Fe_3O_4 и Fe_3O_4 до Fe. Автор полагает, что ускоряющее действие окислов Cu, Co, Ni связано с образованием центров роста новой фазы, металлов Ni, Pt, Cu — с образованием неустойчивых гидридов, разлагающихся с выделением атомов H, а замедляющее действие Al_2O_3 и SiO_2 — с образованием слоя алюминатов или силикатов на поверхности I. О. К.

64521. Кинетика гетерогенных реакций в присутствии жидкой фазы. Сообщение I. Реакция нитрата и цианида серебра с иодом в присутствии различной жидкой фазы. Катаев Г. А., Уч. зап. Томск. ун-та, 1955, № 26, 56—66

При 22° изучена кинетика взаимодействия мелкодисперсных порошков AgCN и $AgNO_3$ с р-рами J_2 в различных р-рителях: CCl_4 (I); $C_2H_4Cl_2$ (II); 9% *изо*-C_5H_{11}-OH + 91% CCl_4 (III); 33% *изо*-$C_5H_{11}OH$ + 67% CCl_4 (**IV**), *изо*-$C_5H_{11}OH$ (**V**) и C_2H_5OH (**VI**). Скорость р-ции $AgNO_3$ с J_2 возрастает в ряду р-рителей: **I < II < <III < IV < V**, т. е. с ростом диэлекртич. постоянной среды, и р-ция, по мнению автора, протекает по ионному типу. Скорость р-ции AgCN с J_2 возрастает в ряду р-рителей: **V < VI < I < II**, т. е. с уменьшением вязкости среды. Автор считает, что эта р-ция протекает по атомному механизму. Р-ция AgCN + J_2 во всех р-рителях имеет топохим. характер, а р-ция $AgNO_3$+ +J_2 — только в присутствии I. О. К.

64522. Замечания о некоторых уравнениях кинетики реакции с участием твердых веществ, применяемых в настоящее время. Сакович Г. В., Уч. зап. Томск. ун-та, 1955, № 26, 103—110

Автор указывает, что в случае применимости для описания кинетики р-ций с участием твердых в-в кинетич. ур-ния: $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$, где α — доля прореагировавшего в-ва ко времени t, k и n — константы: значения k могут быть использованы для кинетич. анализа только тогда, когда n постоянно; между тем, значения n зависят от характера развития реакционной зоны. Выведено соотношение $K = nk^{1/n}$, которое, по мнению автора, позволяет рассчитывать константу скорости для р-ции 1-го порядка, протекающей в объеме

реагирующего в-ва. Пользуясь этим соотношением, автор по данным Б. В. Ерофеева, П. И. Белькевича, А. А. Волковой (Ж. физ. химии, 1946, **20**, 1103; Изв. АН БССР, 1948, № 6, 145) рассчитывает константы скорости разложения чистого $Ag_2C_2O_4$ и $Ag_2C_2O_4$, нанесенного на SiO_2, и получает энергию активации термич. распада $Ag_2C_2O_4$ 33 *ккал*, в отличие от значения 132 *ккал*, полученного в работе вышеуказанных авторов. О. К.

64523. Об автокатализе в твердых телах на примере термического разложения перманганата калия. Смирнова И. И., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 1, 135—141

Исследована «вероятность реагирования»: $\alpha = 1 - \exp\left(-\int_0^t w\,dt\right)$, где w — скорость р-ции, t — время, при термич. разложении $KMnO_4$ в интервале 211,5—227,6°. Возрастание α со временем свидетельствует о каталитич. действии твердого продукта. Этот вывод не подтверждает ур-ния для распада $KMnO_4$, данного Проутом и Томпкинсом (Prout E. G., Tompkins F. C., Trans. Faraday Soc., 1944, **40**, 488). Спад скорости р-ции с уменьшением поверхности раздела фаз автор объясняет пересечением ядер р-ции вследствие прекращения их свободного роста. См. также Ж. физ. химии, 1952, **26**, 1234. О. К.

64524. Получение активных твердых тел путем термического разложения. Часть V. Спекание активной окиси магния. Грегг, Паккер, Уитли (The production of active solids by thermal decomposition. Part V. The sintering of active magnesium oxide. Gregg S. J., Packer R. K., Wheatley K. H.), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 46—50 (англ.)

Исследовано изменение уд. поверхности (S), плотности (ρ) и уменьшения веса при прокаливании гидроокиси магния (I), осажденной аммиаком из р-ра $MgCl_2$ и MgO (II), полученной из I прокаливанием в течение 6 час. при 534°. Про прокаливании I при 400° за первые 2 часа происходит резкое увеличение S и уменьшение веса образца, далее S начинает падать, а потери веса замедляются; при прокаливании I при 700 и 750° наблюдается очень незначительный рост S. При прокаливании II имеет место соотношение $1/S\rho = kt^{1/2}$, где k — константа, растущая с повышением т-ры от 534 до 592°, а t — длительность прокаливания. Показано, что «активация» MgO происходит после разложения гидроокиси, а не одновременно с этим процессом. Наличие температурного коэфф. скорости спекания авторы объясняют тем, что процесс этот лимитируется десорбцией CO_2 или хемисорбированных паров H_2O. Часть IV см. РЖХим, 1955, 51628 О. К.

64525. Химические реакции между вольфрамом и окисью алюминия в нагревателе электронной лампы. Сато, Ямамото (タングステンとアルミナとの反應について. 佐藤亂次, 山本弘), 東芝レビュー Тосиба рэбю, Toshiba Rev., 1954, 9, № 1, 74—77 (япон.; рез. англ.)

64526. Химическая реакция двуокиси углерода с поверхностью тонкой вольфрамовой проволоки. Сато, Ямамото (タングステンと炭酸ガスの反應.佐藤亂次, 山本弘), 東芝レビュー Тосиба рэбю, Toschiba Rev., 1954, **9**, № 9, 873—877 (япон.; рез. англ.)

Рассчитаны константы равновесия р-ции между W и CO_2 и экспериментально исследована скорость р-ции. CO_2 с поверхностью W-нагревателя катода электронной лампы. С. Р.

64527. Проблемы и перспективы развития каталитической химии. Баландин А. А. (催化化學的若干問題及其發展遠景. 巴郎琴), 科學通報, Кэсюэ тунбао, 1956, № 3, 27—30 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 6441

64528. О моделях катализаторов и ферментов. Лауч, Брозер, Бандель, Бидерман, Герман, Шрёдер, Гнихтель, Цемиш, Курт, Крюгер, Креге (Über Katalysatoren- und Fermentmodelle. Lautsch W., Broser W., Bandel W., Biedermann W., Gehrmann W., Schröder E., Gnichtel H., Zehmisch I., Kurth G., Krüger R., Kraege H.-J.), Kolloid-Z., 1954, **138**, № 3, 129—142 (нем.)

Доклад на XXVII Интернациональном конгрессе по промышленной химии в Брюсселе в сентябре 1954. Обзор. Библ. 47 назв. А. Ш.

64529. Вопросы реологии в производстве алюмосиликатных катализаторов (в порядке постановки вопроса). Оборин В. И., Тр. Грозненск. нефт. ин-та, 1955, № 17, 3—26

Автор считает необходимым применить к процессам получения катализаторов, связанным с переходом в-ва от колл. состояния к твердому, методику исследования и математический аппарат, принятые в реологии. Приведен краткий обзор основных понятий реологии, описание определения основных реологич. параметров и предварительная оценка их пригодности для исследования процесса приготовления алюмосиликатных катализаторов. Рассмотрены вопросы гомогенизации состава геля, формования катализатора, влияния добавок поверхностноактивных в-в и др. В. В.

64530. Сравнительное изучение обратимых равновесий окисления и химической адсорбции на поверхности железо-хромового сплава. Моро, Бенар (Étude comparée des équilibres réversibles d'oxydation et d'adsorption chimique à la surface des alliages ferchrome. Moreau Jean, Bénard Jacques). C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 13, 1724—1726 (франц.)

Изучено действие смесей H_2 и паров H_2O на сплав Fe — 18% Cr при т-рах 1050—1300°. При высоких значениях p_{H_2O}/p_{H_2} на поверхности сплава существует окисел Cr_2O_3, обнаруживаемый электронографически (область A). При средних p_{H_2O}/p_{H_2} поверхность сплава, как показывают электронные микрофотографии, сильно разрыхлена (область B). При низких p_{H_2O}/p_{H_2} наблюдается чистая металлич. поверхность (область C). Между областями A и B, B и C существуют обратимые переходы. Граница между областями A и B, B и C с ростом т-ры смещается в сторону высоких p_{H_2O}/p_{H_2}. Авторы считают, что в области B происходит хим. адсорбция O_2. О. К.

64531. Поверхность и каталитические свойства порошков серебра и меди. Ринеккер, Бремер, Унгер, Хансен (Oberfläche und katalytische Eigenschaften von Silber- und Kupferpulvern. Rienäcker G., Bremer H., Unger S., Hansen N.), Z. anogrgan. und allgem. Chem., 1955, **281**, № 5—6, 225—240 (нем.)

Изучено влияние т-ры предварительного прокаливания (ТПП) в H_2 Ag- и Cu-порошков на их каталитич. активность по отношению к разложению HCOOH и на величину их уд. поверхности, измеренной по адсорбции *н*-бутана (см. также РЖХим, 1954, 19615; 1956, 61095). С ростом ТПП от 150° до 500—700° каталитич. активность Ag-порошков, а также логарифм предэкспоненциального множителя в ур-нии Аррениуса $\lg \alpha$ и уд. активность, (т. е. каталитич. активность, рассчитанная на единицу поверхности) возрастают. Энергия активации E также растет при этом (для образцов разного приготовления) от 17,9—21,5 до 23,5—24,4 *ккал/моль*. При дальнейшем росте ТПП до 800—950° E падает до 20,6—23,1 *ккал/моль*, $\lg \alpha$ падает пропорционально E, одновременно уменьшаются сум-

марная и уд. каталитич. активности. Множитель Z из фактора $\alpha = Z \cdot a(E)$, не зависящий от E, изменяется симбатно с уд. активностью. Авторы считают, что в случае Ag катализирует только часть его поверхности, возрастающая с ростом ТПП за счет роста кристаллографич. стабильных граней. При высоких ТПП вследствие спекания остается малое кол-во активных центров с высокой активностью. В случае порошков Cu уд. и суммарная каталитич. активность, а также значения $\lg \alpha$ и E падают до минимума при возрастании ТПП до 300—500°, после чего с ростом ТПП до 1050° уд. активность непрерывно растет, а суммарная каталитич. активность, а также E и $\lg \alpha$ проходят через максимум, а затем падают. E на Cu изменяется в интервале 12,6—20,6 *ккал/моль*. Величины поверхностей порошков Ag и Cu непрерывно падают с ростом ТПП. О. К.

64532. О действии добавок на окисные катализаторы. III. Окисление окиси углерода на смешанных катализаторах серебро — окись хрома. Ринеккер, Шнеберг (Über die Beeinflussung oxydischer Katalysatoren durch Zuschläge. III. Die Oxydation des Kohlenoxyds an Silber/Chrom-Oxydmischkatalysatoren. Rienäcker Günther, Schneeberg Gudrun), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282**, № 1—6, 222—231 (нем.)

Изучено окисление CO на Ag, Cr_2O_3 и смесях окислов $Ag_2O + Cr_2O_3$ разного состава. Р-ция протекает по первому порядку. Энергия активации E окисления CO на чистом Ag 24,2; на Cr_2O_3, полученной разложением гидроокиси при 580°, 11,2; на Cr_2O_3, полученной разложением $Cr(NO_3)_3$ и прокаливанием при 580 или 800°, 23,1; на смешанных катализаторах 6,3—17,0 *ккал/моль*. E изменяется симбатно с $\lg k_0$ в ур-нии Аррениуса. Смешанные катализаторы значительно активнее чистых. Наиболее активны катализаторы, полученные прокаливанием смеси окислов при 800°; наименее активны катализаторы (при содержании Cr от 30 до 50%, полученные осаждением гидроокисей и прокаливанием при 580° и катализаторы (при содержании Cr от 50 до 90%), полученные прокаливанием смеси окислов при 580°. Авторы считают, что существует некоторая оптимальная прочность связи кислорода; Cr_2O_3 увеличивает прочность связи кислорода в смешанном катализаторе со слишком слабой связью, затрудняя восстановление Ag_2O; в других случаях добавки, напр. Cr_2O_3 к CuO или Al_2O_3 к CeO_2, могут, наоборот, увеличить активность основного катализатора, ослабляя слишком прочную связь кислорода. (Часть II см. Rienäcker G., Birckenstaedt M., Z. anorgan. Chem., 1950, **262**, 81). О. К.

64533. К изучению структуры поверхности катализаторов гидрирования в связи с их использованием в промышленности. Гребер (Beitrag zur Untersuchung der Oberflächenstruktur von Hydrierkatalysatoren im Hinblick auf ihre hydriertechnische Verwendung. Greber Wilhelm), J. prakt. Chem., 1954, **1**, № 1—2, 98—109 (нем.)

Проведено сравнение поверхностей, а также радиусов, объемов и распределения макро- и микропор в двух промышленных катализаторах гидрирования, обладающих одинаковым хим. составом, но резко отличающихся по каталитич. активностям. Автор считает, что каталитич. свойства этих контактов в основном определяются структурой и размерами макропор. А. Ш.

64534. Каталитическая активность гидридов бария и кальция. I. Ориентировочное исследование. II. Природа катализатора. Уэллер Райт, (The catalytic activity of barium and calcium hydrides. I. An exploratory study. II. The nature of the catalyst. Weller Sol, Wright Leon), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5302—5305; 5305—5308 (англ.)

I. Показано, что гидриды Ba и Ca (I) обладают небольшой каталитич. активностью при гидрогенизации этилена, дегидрогенизации циклогексана и изобутана, изомеризации двойной связи пентена, а также при р-циях обмена H_2 и этилена с D_2. Эти катализаторы обладают устойчивой активностью при дегидрогенизации циклогексана, при повышенных давлениях H_2 и при гидрогенизации этилена при атмосферном давлении. Рассмотрение катализируемых р-ций показывает, что I являются типичными гидрогенизационными — дегидрогенизационными катализаторами, аналогичными переходным металлич. катализаторам, как, напр., Ni и Pt.

II. Показано, что I приобретают оптимальную каталитич. активность по отношению к р-циям обмена H_2— D_2 и гидрогенизации этилена после прогревания при 200—300° при постоянной откачке до 10^{-5} *мм* рт. ст. При нагревании в H_2 активность I не снижается по отношению к обмену $H_2 — D_2$ при —78°, но падает по отношению к гидрогенизации этилена при —78°; при воздействии H_2 при —78° каталитич. активность не изменяется. Авторы считают, что каталитич. активность I нельзя объяснять наличием в них примесей окислов и что активные центры расположены на поверхностях раздела между металлом, выделившимся при нагревании в вакууме, и гидридом металла. А. Ш.

64535. Гидрогенизация бензола на порошкообразном никелевом катализаторе. Предварительное сообщение. Цабицар, Грубнер, Клир (Hydrogenace benzenu na práškovém niklovém katalysátoru. Předběžné sdělení. Cabicar J., Grubner O., Klier K.), Chem. listy, 1955, **49**, № 121, 895—1896 (чеш.)

Для смесей SiO_2 с Ni, полученным разложением оксалата Ni в токе H_2, изучена зависимость каталитич. активности при гидрогенизации C_6H_6 от т-ры р-ции, скорости струи H_2, парц. давления C_6H_6 и от содержания Ni в катализаторе. А. Ш.

64536. О люминесценции люминола. VI. Гетерогенный катализ реакции люминола. Вебер, Шульц (Über die Luminescenz des Luminols. VI. Heterogene Katalyse der Luminolreaktion. Weber K., Schulz K. F.), Arhiv kemiju, 1954, **26**, № 3, 173—181 (нем.; рез. сербо-хорв..)

Изучена интенсивность люминесценции при р-ции люминола с H_2O_2 в щел. водн. р-ре в присутствии нерастворимых в реакционной смеси катализаторов. Результаты, полученные в присутствии Fe(2+)-фталоцианин·6-анилина, совпадают с данными, найденными ранее (сообщение V, Arhiv kemiju, 1951, **23**, 173). По мнению авторов, в этом случае течение р-ции не изменяется при переходе от гомог. к гетерог. катализаторам. В присутствии другого катализатора, Cu(2+)-салицилальдегид этилендиимина, авторы наблюдали весьма запутанную зависимость интенсивности люминесценции от времени р-ции. А. Ш.

64537 Д. Изучение механизма окисления монокристаллов железа при высоких температурах и при низких давлениях кислорода. Бардолль (Recherches sur le mécanisme d'oxydation de cristaux uniques de fer à haute température et sous basse pression d'oxygéne. Bardolle J. Autorésumé thèse doct. méd. Univ. Paris, 1955), Ann. Univ. Paris, 1955, **25**, № 4, 585—586 (франц.)

См. также C. r. Acad. Sci., 1951, **232**, 231; РЖФиз, 1955, 21806. А. Ш.

64538 Д. Взаимодействие углеводородов с дейтерием на никелевых катализаторах. Таксуэрт (The interaction of hydrocarbons and deuterium on nickel catalysts. Tuxworth Richard Henry.

ХИМ

Doct. diss., Northwestern Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2035—2036 (англ.)

См. также: Реакционная способность и строение 64192—64198, 64210, 64211, 64278, 64281—64283, 64542, 64781—64783, 64792, 64799—64801, 64807, 64812, 64816, 64928. Кинетика и механизмы р-ций 64263, 64540, 64541, 64543, 64547, 64549, 64551, 64793—64795, 64804, 64806, 64808—64811, 64813, 64815, 64832, 64851, 65157—65159, 65160—65165, 65167, 65168. Гетерогенный катализ: органич. синтез 66052, 66138, 66162. Топохимия 65550, 65687. Катализаторы 64890, 64926, 65016, 65576, 65967, 65970, 66032, 66041, 66065, 66084, 66085, 66109, 66137, 66143, 66227—67229, 64243. Др. вопр. 67394

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

64539. Первичный фотохимический процесс в простых кетонах. Нойс, Портер, Джолли (The primary photochemical process in simple ketones. Noyes W. Albert, Jr, Porter Gerald B., Jolley J. Eric), Chem. Revs, 1956, **56**, № 1, 49—94 (англ.)

Обзор. Библ. 117 назв. Х. Б.

64540. Фотохлорирование хлористого бензила в газовой фазе. I. Судзуки, Миядзаки (氣相におけるベンジルクロライドの光鹽素化反應に關する研究 第1報.鈴木桃太郎, 宮崎正蔵), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 3, 324—327 (япон.)

Изучено хлорирование хлористого бензила при облучении светом Hg-лампы (λ 366 *мμ*) при 60—115°. Действие света ускоряет р-цию значительно сильнее, чем повышение т-ры. Вычислена энергия активации при действии света (17,5 *ккал/моль*) и для темновой р-ции (20,5 *ккал/моль*).

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 13439. T. Katsurai

64541. Фотолиз диметилртути в присутствии дейтерия. Ребберт, Стиси (The photolysis of mercury dimethyl with deuterium. Rebbert Richard E., Steacie E. W.R.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 2, 113—116 (англ.)

Реакция радикалов CH_3, получающихся при фотолизе диметилртути, с дейтерием, содержащим ~3% HD, изучена в интервале т-р 27—253°. В продуктах р-ции обнаружен CH_3D, образующийся главным образом по р-ции $CH_3 + D_2 \rightarrow CH_3D + D$ (1), а также CH_4, образующийся в результате р-ций: $CH_3 + Hg(CH_3)_2 \rightarrow CH_4 + CH_3HgCH_2$ и $CH_3 + HD \rightarrow CH_4 + D$. При рекомбинации CH_3 получается некоторое кол-во C_2H_6. Из результатов масс-спектрометрич. определений отношения скоростей образования CH_3D и CH_4 при различных т-рах найдена энергия активации р-ции (1), равная 12,7±0,5 *ккал/моль*. Г. К.

64542. Фотолиз гексафторацетона. Аско, Стиси (The photolysis of hexafluoroacetone. Ayscough P. B., Steacie E. W. R.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 1199, 476—488 (англ.)

Фотолиз (λ 3130 и 2537А) CF_3COCF_3 в кварцевом сосуде, стенки которого покрыты CaF_2, изучен в интервале т-р 25—350° и в интервале давлений от 5 до 200 *мм* рт. ст. Продукты р-ции (ПР) анализировались фракционированием, контролируемым масс-спектрометрич. или по ИК-спектрам поглощения. При 25—250° обнаружены лишь CO и C_2F_6. Отношение C_2F_6/CO равно 1 при 25° и с ростом т-ры до 250° уменьшается до 0,95. При 250° появляется продукт взаимодействия с материалом стенки — SiF_3, а выше 300° — CO_2. Выше 350° эти продукты становятся основными. При введении в зону р-ции различных углеводородов в ПР появляется CHF_3. При 133—220° скорость образования CO и C_2F_6 пропорциональна интенсивности облучения. При т-рах ниже 100° квантовый выход (по CO) резко падает с уменьшением т-ры и увеличением давления. Предложен механизм фотолиза, включающий образование возбужденных молекул со сравнительно большим временем жизни, которые затем либо распадаются, давая ПР, либо дезактивируются. Влияние на квантовый выход разбавления реакционной смеси газами, не принимающими участия в р-ции, объясняется увеличением вероятности дезактивации возбужденной молекулы путем столкновений. Из полученных результатов вычислена дезактивирующая способность газов в относительных единицах: C_4F_{10} 0,77, C_3F_8 0,47, C_2F_6 0,35, CF_4 0,055, CO_2 0,26, $H_2 < 0,01$. Г. К.

64543. Фотохимическое разложение хромилхлорида. Шваб, Пракаш (Der photochemische Zerfall von Chromylchlorid. Schwab G.-M., Prakash S.), Z. phys. Chem. (DFR), 1956, **6**, № 5—6, 387—391; Diskuss. 391—393 (нем.)

Изучен фотохим. распад CrO_2Cl_2 на Cl_2 и CrO_2 при освещении W-лампой (λ 419 *мμ*) его р-ра в CCl_4. Квантовый выход, равный 10^2—10^3, не зависит от интенсивности освещения и возрастает пропорционально второй степени конц-ии CrO_2Cl_2. Предложен цепной механизм р-ции с участием атома Cl и радикала CrO_2Cl. С. П.

64544. Тушение фотолюминесценции растворов. Яблонский (Quenching of photoluminescence of solutions. Jabłoński A.), Acta phys. polon., 1954, **13**, № 3, 175—186 (англ.; рез. русс.)

Некоторые явления, связанные с тушением фотолюминесценции (ФЛ) в р-рах, рассмотрены при помощи оболочковой модели люминесцентного центра (ЛЦ), согласно которой люминесцирующая молекула окружена молекулами р-рителя, образующими оболочки толщиной порядка молекулярных размеров. Молекула тушителя, находящаяся в i-той оболочке, характеризуется вероятностью W_i тушения люминесценции Для доли p_i ЛЦ i-той группы, т. е. ЛЦ с молекулой тушителя в i-той оболочке, получено ур-ние: $dp_i/dt = (\lambda_{ji}p_j - \lambda_{ij}p_i) - (\gamma + W_0 + W_i)\, p_i\ (i, j = 1, 2, 3, \ldots, n)$ (λ_{ij} — вероятность перехода ЛЦ из i-той группы в j-тую, γ — вероятность электронного перехода, приводящего к люминесценции, W_0 — вероятность спонтанного тушения). Рассмотрены различные частные случаи. Тушение люминесценции не может происходить согласно простому экспоненциальному закону, как это принималось до сих пор, а только в некоторых частных случаях приближается к нему. R. Mierzecki

64545. Концентрационная деполяризация и затухание фотолюминесценции растворов. Яблонский (Self-depolarization and decay of photoluminescence of solutions. Jabłoński A.), Acta phys. polon., 1955, **14**, № 4, 295—307 (англ.; рез. русс.)

Концентрационная деполяризация свечения твердых р-ров при возбуждении линейно поляризованным светом рассчитана на основе теории миграции энергии аналогично концентрационному тушению (см. пред. реф.). Моделью для расчета послужило представление о существовании вокруг возбужденной светом молекулы «сферы действия», которая содержит одну или более невозбужденных молекул того же рода. Энергия возбуждения переходит от первично возбужденной молекулы к соседним, находящимся в «сфере действия». Вероятность переноса предполагается пропорциональной времени и одинаковой для перехода энергии к любой невозбужденной молекуле, входящей в сферу действия. Считается, что перенос энергии к молекулам, расположенным вне сферы действия, отсутствует. После ряда упрощений автором получено выражение для затухания компонент свечения и сте-

пени поляризации как функции времени и конц-ии флуоресцирующего в-ва. Для случая отсутствия концентрационного тушения и не слишком высоких конц-ий полученное выражение для степени поляризации значительно упрощается: $1/P \approx (1+2/3\nu) P_0^{-1} - 2\nu/9$, где ν — величина, прямо пропорциональная конц-ии и увеличивающаяся с ростом времени затухания флуоресценции, P — степень поляризации, P_0 — то же при конц-ии, стремящейся к нулю. См. также Ж. эксперим. и теор. физики, 1943, **13**, 13. В. Е.

64546. Электролюминесценция изолированных частиц. **Бернс** (Electroluminescence of insulated particles. Burns Laurence), J. Electrochem. Soc., 1953, **100**, № 12, 572—578 (англ.)

Предложен механизм возникновения люминесценции вблизи поверхности частицы полупроводникового фосфора, погруженной в диэлектрик, при возбуждении переменным электрич. полем. Рассмотрена возможность возрастания напряжения электрич. поля в некоторых точках фосфора до такой величины, чтобы ускоряемые в нем электроны обладали энергией, достаточной для люминесцентного возбуждения атомов. Обсуждено изменение цвета свечения с изменением частоты возбуждающего электрич. поля, а также энергетич. уровни и эффективность фосфоров. Г. К.

64547. Индуцированный γ-лучами обмен между газообразным дейтерием и водой. **Гордон, Харт** (γ- Ray-induced deuterium gaswater exchange. Gordon Sheffield, Hart Edwin J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 3981—3984 (англ.)

Исследован изотопный обмен между H_2O и D_2 при облучении водн. р-ров D_2 (pH 0,47—13,0) γ-лучами Co^{60} методом, описанным ранее (Hart E. J., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4174). Доза определялась $FeSO_4$-актинометром ($G_{Fe^{3+}} = 15{,}5$). Изотопный состав извлеченного из р-ра газа изучался масс-спектрометрически. Кривые зависимости H_2 и HD от дозы нелинейны, а последняя из них характеризуется максимумом, который связан с вторичным процессом превращения HD в H_2. Выход HD почти не зависит от начальной конц-ии D_2. Выход H_2 не зависит от pH в изученных пределах. Выход HD (в атомах на 100 *эв*) $G_{HD} = 2{,}6 - 2{,}8$ при $5 < pH < 8$. При $pH < 5$ G_{HD} постепенно растет, достигая величины 4,1 при pH 2,5. При меньших pH G_{HD} падает до величины 2,8 при pH 0,5. При $pH > 8$ G_{HD} постепенно уменьшается до величины 0,2 при pH 13. Исходя из предположения, что кинетика обмена определяется скоростью образования атомарного H при радиолизе воды (Hart E., Radiation Research., 1954, **1**, 53), авторы выводят ур-ние: $C_t = -\ln\{[(D_2) + k_2/C]/[(D_2)_0 k_2/C]\}$, где $(D_2)_0$ и (D_2) — конц-ия D_2 в начале опыта и во время t, $C = k_1/(D_2)_0$, k_1 и k_2 — константы скоростей р-ции радиолиза: $H_2O \rightarrow H + OH$ и $H_2O \rightarrow {}^1/_2 H_2 + {}^1/_2 H_2O_2$. Из опытных данных получены значения $k_2 = 0{,}375$ и $C = 0{,}00261$. Образование H_2 протекает в результате цепной р-ции рекомбинации D_2 и H_2O_2 (Allen A. O., J. Phys. Colloid Chem., 1948, **52**, 479) по стехиометрич. ур-нию: $D_2 + 2H_2O = H_2 + 2HDO$ и в результате р-ции: $H + HD \rightarrow H_2 + D$. Уменьшение G_{HD} при больших pH авторы связывают с ионизацией радикала OH. Образовавшиеся при этом ионы O^- блокируют атомы H по р-ции $O^- + H \rightarrow OH^-$ с константой скорости $k_6 \approx 1{,}1 \cdot 10^{-8} k_3 k_4$, где k_3 — константа р-ции $H + D_2 \rightarrow HD + D$ и k_4 — константа р-ции $OH + D_2 \rightarrow HOD + D$. Увеличение G_{HD} при низких pH объясняется повышением стационарной конц-ии атомов H в результате р-ции: $2H_2O \rightarrow 2H + H_2O_2$ (Allen A. O., Radiation Research, 1954, **1**, 85). Понижение G_{HD} при $pH < 2$ может быть связано с образованием H_2^+ (Weiss J., Nature, 1950, **165**, 728). При облучении р-ра $H_2 + D_2$ (1 : 1) при pH 6,8 $G_{HD} = 12$. Предполагается, что в этом случае играет роль короткая цепная р-ция, распространяющаяся через элементарные стадии: $D + H_2 \rightarrow HD + H$ и $H + D_2 \rightarrow HD + H$. Б. К.

64548. Влияние растворенных веществ на молекулярные выходы при радиолизе водных растворов. **Шварц** (The effect of solutes on the molecular yields in the radiolysis of aqueous solutions. Schwarz Harold A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 4960—4964 (англ.)

Определялась величина выхода H_2 (G_{H_2}) в эвакуированных р-рах KNO_2 и $CuSO_4$ под действием γ-излучения. G_{H_2} уменьшается с ростом конц-ии солей. Для $CuSO_4$ увеличение конц-ии от $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ до 1 *M* уменьшает G_{H_2} от 0,582 до 0,210. Добавление к р-рам $CuSO_4$ 10^{-4} *M* KBr не влияет на G_{H_2}. G_{H_2} в р-рах $CuSO_4$ падает с ростом диссоциации $CuSO_4$, что указывает на роль ионов Cu^{2+}. Проведено сравнение G_{H_2} в р-рах $CuSO_4$ с G_{H_2} в р-рах H_2O_2 и с $G_{H_2O_2}$ в р-рах KBr и KCl. Показано, что зависимость величины выходов от конц-ии для указанных р-ров можно изобразить одной кривой, если умножить конц-ию каждого из растворенных в-в на некоторую константу. Для G_{H_2} эта константа равна отношению констант скоростей р-ции атомов H с растворенными в-вами. На основании радикально-диффузионной модели радиолиза водн. р-ров проведен математич. расчет выходов молекулярных продуктов радиолиза. С. Б.

64549. Выход радикалов в водных растворах, облученных рентгеновскими лучами. **Баксендейл, Смитис** (Radical yields in X-irradiated aqueous solutions. Baxendale J. H., Smithies D.), Experientia, 1955, **11**, № 11, 436—437 (англ.; рез. франц.)

Авторы считают, что все радикалы, образующиеся при действии ионизирующих излучений в дегазированных водн. р-рах некоторых органич. в-в и солей Cu^{2+} и Fe^{3+}, полностью захватываются по р-циям: $RH + OH \rightarrow R + H_2O$; $R + Fe^{3+} + H_2O \rightarrow ROH + Fe^{2+} + H^+$ и $Fe^{3+} + H \rightarrow Fe^{2+} + H^+$. Таким образом, $G_{Fe^{2+}} = G_H + G_{OH}$. При действии рентгеновских лучей 190-*кв* с мощностью дозы 700 рентген/мин ($G_{Fe^{2+}} = 15{,}6$ молекул на 100 *эв*) на водн. р-ры: 0,1 н. $H_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-4}$ *M* $Fe^{3+} + 2 \cdot 10^{-3}$ *M* Cu^{2+} + органич. в-во (0,07 *M* C_2H_5OH, 0,1 *M* CH_3OH, 0,1 *M* HCOOH, 0,1 *M* $(C_2H_5)_2O$; 0,01 *M* C_6H_6 или 0,06 *M* этилацетат) для малых доз $GFe^{2+} = 5{,}5 = G_H + G_{OH}$. В случае 0,03—0,26 *M* CH_3CO_2H, ацетона, мочевины, триэтиламина, янтарной и метакриловой к-ты $G_{Fe^{2+}}$ зависит от условий и не превышает 4,0. Л. Б.

64550. Взаимодействие между α-частицами и протонами молекулы $Bi^{212}H_3$. **Йованович, Йованович** (L'interaction entre les particules α et les protons à l'intérieur de la molécule $Bi^{212}H_3$. Yovanovitch Dragolioub K., Yovanovitch Drachko D.), C. r. Acad. sci., 1953, **237**, № 1, 43—45 (франц.)

64551. Реакции Br^{80} (18 мин.), полученного путем изомерного перехода Br^{80m} (4,58 часа), с бензолом и метилированными бензолами. **Карлсон, Коски** (Reactions of Br^{80} (18 min) produced by isomeric transition of Br^{80m}(4,58 hr) with benzene and methylated benzenes. Carlson T. A., Koski W. S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2410—2414 (англ.)

Исследованы р-ции бензола и метилированных бензолов с Br^{80} (18 мин.) путем смешения соответствующих углеводородов с бромуксусной к-той, меченной Br^{80m} (4,58 часа). Органич. продукты р-ции отделялись, раз-

XUM

гонялись в присутствии носителей на низколетучую и на высоколетучую фракции и содержание Br в боковой цепи определялось по способности к гидролизу спирт. р-ром KOH. 45—54% получившегося Br^{80} обнаружено в виде органич. продуктов, от 38% (C_6H_6) до 76% ($C_6H_3(CH_3)_3$) которых способно к гидролизу. Повышение т-ры до 105° в случае $н$-$C_6H_4(CH_3)_2$ приводит к увеличению выхода гидролизующихся органич. продуктов. В фракцию, кипящую выше монобромпроизводных соответствующих углеводородов, попадает 3—14% Br^{80}. Большая часть высоколетучих активных продуктов способна к гидролизу. Р-ции замещения сопровождаются р-циями конденсации. Опыты по гидролизу указывают на образование высококипящих первичных и вторичных бромидов. Полученные результаты указывают на радикальный механизм р-ции. Б. К.

64552. Использование радиоактивного изотопа для изучения выделения стронция из окиси стронция при электронной бомбардировке. Йосида, Сибата, Игараси, Арата (Utilisation de l'isotope radioactif pour l'étude de la libération du strontium à partir d'oxyde de strontium sous l'influence d'un bombardement électronique. Yoshida S., Shibata N., Igarashi Y., Arata H.), Vide, 1954, 9, № 52-53, 106—108 (франц., англ.)

Измерено кол-во Sr, выделяющегося при электронной бомбардировке SrO, содержащей Sr^{89}. Установка состояла из Ni-стержня, покрытого $SrCO_3$ (0,36 *мккюри* $Sr^{89}/г$), первичного электронного источника и Ni-пластины (2,5 × 1,5 *см*) для собирания выделяющегося Sr. Превращение $SrCO_3$ в SrO производили при давл. $<2{,}5 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. Кол-во Sr, отлагающегося на Ni-пластине, измерялось счетчиком со слюдяным окошком (1,4 *мг/см*). При 150 *в* и постоянной т-ре скорость выделения Sr растет линейно с изменением силы тока от 1 до 3,5 *ма*. Скорость выделения Sr растет экспоненциально с увеличением т-ры в пределах 250—450°. Энергия активации 0,8 *эв*. При постоянной мощности выделение Sr при бомбардировке 500 *эв* электронами менее эффективно, чем 150 *эв*. Число выделяющихся атомов Sr на один первичный электрон (150 *эв* и 3,5 *ма*) составляет $\sim 1{,}5 \cdot 10^{-5}$. А. В.

64553. Восстановление солей тетразола под действием ультразвука. Мёккель (Die Reduktion von Tetrazoliumsalzen durch Ultraschall. Möckel Peter), Chem. Technik, 1956, 8, № 2, 81 (нем.)

1%-ный водн. р-р трифенилтетразолхлорида (I) с pH 7 озвучивался в течение 40 мин. ультразвуком частотой 800 *кгц* и интенсивностью 3 *вт/см*² Вскоре после начала озвучивания наблюдалось покраснение р-ра в результате р-ции восстановления. Сходные явления наблюдались в р-рах дифенилтетразолхлорида. При озвучивании pH р-ра изменялось от 7 до 5,5. Отмечено, что присутствие даже следов спирта в озвучиваемом р-ре I ингибирует р-цию восстановления, вызываемую ультразвуком (так же как и окислительные реакции). Окисление полученного при озвучивании окрашенного продукта с помощью H_2O_2 переводит его вновь в исходную бесцветную форму. Показано, что окисление не вызвано нагревом. Б. К.

64554. О совещании по химии фотографических эмульсий. К. В. Ч., Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, 1, № 2, 152

64555. Эффект Вийяра. Аренс (Über den Villard-Effekt. Arens H.), Z. wiss. Photogr., 1955, 50, Teil 2, № 1—12, 392—405 (нем.)

Обнаружено не менее трех видов эффектов Вийяра (ЭВ). Эффект V_1, наблюдается при ступенчатом облучении рентгеновскими лучами (РЛ) и диффузной засветке видимым светом (ГС). Все почернения РЛ+ +ВС при эффекте V_1 больше, чем для РЛ. Увеличение экспозиции ВС приводит к уменьшению почернений РЛ+ВС по сравнению с РЛ (эффект V'). При равномерном облучении РЛ и ступенчатой засветке ВС наблюдаются еще два эффекта. Если представить почернения в виде характеристич. поверхностей, то можно обнаружить эффект, сходный с обычной соляризацией для ВС, но отличающийся от нее большей величиной; это различие названо эффектом V_3. В области малых интенсивностей ВС также наблюдается эффект типа соляризации, отделенный от V_3 областью промежуточных интенсивностей и названный V_2. А. Х.

64556. О двойственном механизме реакции проявления. Ляликов К. С., Дреер Г. М., Докл. АН СССР, 1955, 105, № 3, 507—509

Электрономикроскопическим методом (РЖХим, 1956, 25234) установлено, что монокристаллы Ag растут неодинаково в течение процесса хим. проявления: вначале они быстро растут в длину и медленно в ширину и толщину, затем рост в длину прекращается и начинается более или менее быстрый рост в ширину и толщину. Это явление особенно резко наблюдается в гидрохиноновом проявителе и очень слабо в метоловом и $п$-фенилендиаминглициновом. Авторы считают, что на 1-й стадии кристалл Ag растет за счет непосредственного восстановления междуузельных и узловых ионов Ag^+ из решетки. В результате кристалл AgBr разрушается и основание растущего кристалла Ag отделяется от него. После этого, на 2-й стадии, рост в длину прекращается и начинается одинаковый по всем направлениям рост за счет восстановления ионов Ag^+ из р-ра. А. Х.

64557. Исследование каталитического действия золей на реакцию восстановления ионов серебра проявляющими веществами. Фаерман Г. П., Воейкова Е. Д., Успехи науч. фотографии, 1955, 4, 150—163

Р-ции восстановления ионов Ag^+ гидрохиноном, $п$-аминофенолом и $п$-фенилендиамином в водн. р-ре желатины протекает автокаталитически (катализатор — металлич. Ag) со значительным индукционным периодом. Скорость восстановления подчиняется ур-нию $dAg/dt = K[C_6H_4(NH_2)(OH)][AgNO_3]^{\alpha}$ ($\alpha = 0{,}36$—$0{,}74$ в зависимости от катализатора), которое согласуется с теоретическим (Багдасарьян Х. С., Ж. физ. химии, 1943, 17, 336). Энергия активации р-ции не зависит от типа добавленного катализатора и не изменяется в его отсутствие. Последнее приписано неизбежному присутствию катализатора — продукта р-ции, т. е. металлич. Ag. А. Х.

64558. Исследование скорости реакции восстановления ионов серебра проявляющими веществами. Фаерман Г. П., Шишкина Н. Н., Успехи науч. фотографии, 1955, 4, 164—176

Исследована скорость р-ции восстановления ионов Ag^+ из 0,0015—0,01 *M* водн. р-ров $AgNO_3$ гидрохиноном (I), $п$-аминофенолом (II) и $п$-фенилендиамином (III) в отсутствие лиофильных коллоидов при pH 1,16—4,05. Кол-во восстановленного Ag оценивалось по пропорциональной ему оптич. плотности D. Скорость р-ции v характеризовалась максим. значением $\Delta D/\Delta t$. При одинаковых pH v зависит от состава буферного р-ра. При одинаковых pH и буферных р-рах v возрастает в ряду I<II<III. Степень увеличения v с ростом pH изменяется в том же порядке, так что pH слабо влияет на v для I. При изменении pH v изменяется по той же кривой, что и конц-ия активных частиц восстановителя (недиссоциированных молекул и анионов в случае II, недиссоциированных молекул в случае III и анионов в случае I). Золи Ag в конц-ии $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ *г-атом/л* обладают заметной каталитич. активностью. Лиофильные коллоиды влияют на катали-

тич. активность золя Ag: белковые в-ва уменьшают, углеводы слабо увеличивают, а поливиниловый спирт очень сильно увеличивает ее. Защитное действие на золь Ag падает в ряду: белковые в-ва — углеводы — поливиниловый спирт. А. Х.

См. также: Фотохимия 64505, 64506, 64804, 65170. Радиац. химия 64916.

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

64559. Диффузия солей и устойчивость протона в статистической ячейке. Дармуа (Diffusion des sels et stabilité du proton encagé. Darmois Geneviève), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 3, 365—368 (франц.)

Приведено теоретич. выражение для коэфф. диффузии (D_0) 1 — 1 электролита на основании ур-ния Нернста. Показано, что в разб. р-рах $2/D_0 = 1/D_c + 1/D_a$, где D_c и D_a — коэфф. диффузии катиона и аниона. Из опытных данных D_0 для соответствующих хлоридов вычислены значения: $D_{H^+} = 10 \cdot 10^{-5}$; $D_{Li^+} = 1{,}05 \cdot 10^{-5}$ и $D_{Na^+} = 1{,}33 \cdot 10^{-5}$. На основании классич. теории диффузии Эйнштейна для протона в водн. р-ре рассчитаны: длина свободного пробега между двумя столкновениями с молекулой воды ($4 \cdot 10^{-9}$ *см*), продолжительность пробега ($4/2{,}74 \cdot 10^{-14}$ сек.) и число колебаний между двумя переходами из одной статистич. ячейки в другую (268). В. А.

64560. Диффузия в бинарных жидких смесях. Часть 2. Диффузия четыреххлористого углерода в некоторых органических растворителях при 25°. Хаммонд, Стокс (Diffusion in binary liquid mixtures. Part 2. The diffusion of carbon tetrachloride in some organic solvents at 25°. Hammond B. R., Stokes R. H.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 12, 1641—1649 (англ.)

Определены коэфф. диффузии (D) CCl_4 (I) в 12 органич. р-рителях методом ячеек с пористыми диафрагмами (Stokes, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 763). Исследованы р-ры, содержащие вплоть до 30% I. Кроме того, измерена вязкость (η) р-рителей. Полученные значения D экстраполированы до бесконечного разведения. Исследована величина $D^0\eta$ в свете теорий Эйнштейна — Стокса и Эйринга. Показано, что теория не дает количественного согласия с опытом. Величина радиуса (r) молекулы I, рассчитанная из ур-ния Эйнштейна — Стокса, ближе к значению, полученному из рентгеновских данных, чем рассчитанная из ур-ния Эйринга. Найдена зависимость величины $D^0\eta$ от молярного объема (v) р-рителей, при этом р-рители разделены на три группы: 1) сферич. и неполярные молекулы, 2) неполярные с удлиненными молекулами и 3) высокополярные, ассоциирующие молекулы. Для первой группы зависимость $D^0\eta - v$ выражается прямой линией. Для других двух групп линейная зависимость между $D^0\eta$ и v соблюдается хуже. Проведено сравнение полученных результатов с данными предыдущего исследования (часть I, РЖХим, 1955, 15994). В. С.

64561. Коэффициенты диффузии жирных кислот и одноосновных фосфорных кислот в *н*-декане. Уайт (Diffusion coefficients of fatty acids and monobasic phosphoric acids in *n*-decane. White J. R.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2247—2251 (англ.)

Измерены коэфф. диффузии (D) при 30° разб. р-ров жирных к-т с четным числом углеродных атомов (от C_8 до C_{18}), трех диалкилфосфорных к-т, 2-этилгексановой и бензойной к-т в *н*-декане методом ячеек с диафрагмами. (Gordon A. R., Ann. N. Y. Acad. Sci., 1943, **46**, 285). Показано, что ур-ние Стокса — Эйнштейна хорошо описывает величину и изменение D для ряда жирных к-т, если введены поправки на ассоциацию растворенного в-ва и несферичность его молекул. Установлено, что величина D, рассчитанная по видоизмененному ур-нию Стокса — Эйнштейна, в ~2 раза меньше экспериментальной. В. С.

64562. Вязкое течение в кремнеземе и двойных жидких силикатах. Бокрис, Маккензи, Китченер (Viscous flow in silica and binary liquid silicates. Bockris J. O'M., Mackenzie J. D., Kitchener J. A.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 12, 1734—1748 (англ.)

Изучена с помощью ротационного вискозиметра (РЖХим, 1955, 48375) температурная зависимость вязкости (η) до 1800° расплавленных силикатов типа SiO_2 + окисел Me (Me = Li, Na, K, Mg, Sr, Ba) и до 2050° чистого Si. На основании линейной зависимости $\lg \eta = f(1/T)$ рассчитана энергия активации вязкого течения (E_η) в функции молярной конц-ии окисла M(C). Установлено, что с ростом C E_η уменьшается. Последнее авторы объясняют уменьшением размера ионов типа $(Si_nO_{2n+3})^{6-}$, происходящим из-за внедрения атомов Me в решетку SiO_2. При малых C деструктивное действие Me мало и отдельные ионы образуют трехмерную структуру, обусловливающую большую величину E_η. Для сплавов, содержащих окислы 2-валентных Me (SiO_2 + MeO) E_η выше, чем для сплавов типа $SiO_2 + M_2O$, и меньше зависит от C, что объясняется способностью 2-валентных Me присоединять ионы через атомы O. Рассмотрено также влияние на E_η сил притяжения между анионом и катионом Me и стерич. фактора (радиус катиона Me). Расчеты энтропии активации вязкого течения качественно подтверждают зависимость структуры расплава от его состава. Б. Ш.

64563. Температурная зависимость коэффициента диффузии некоторых веществ в глицерине. Марннин В. А., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 1, 129—133

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1956, 28583) поляризационно-оптическим методом определена температурная зависимость коэфф. диффузии (D) воды, метилового спирта, ацетамида и сахара в глицерине в интервале т-р 21 – 60°. Измерена также вязкость (η) р-рителя. Показано, что с ростом т-ры для всех исследованных в-в наблюдается уменьшение величины $D\eta/T$, при этом зависимость $D\eta/T = f/\eta/$ выражается прямыми линиями, наклон которых уменьшается с увеличением размера диффундирующих молекул. При сравнении с результатами предыдущей работы показано, что величина $D\eta/T$ для сахара не зависит от способа изменения η. Из графиков определены величины энергий активации процесса диффузии (E_D) и вязкого течения (E_η). Получены близкие значения E_D и E_η, что указывает на определенную связь между явлениями вязкости и диффузии в жидкостях. Последнее обсуждено с точки зрения общих представлений теории Я. И. Френкеля. В. С.

64564. О принципе специфического взаимодействия Бренстеда. Гуггенхейм (On Brönsted's principle of specific interaction. Guggenheim A. E. Kgl. danske videnskab. selskab. Mat.-fys. medd., 1955, **30**, № 14, 11 p.) (англ.)

В ответ на критику Скатчарда (РЖХим, 1956, 50334) приведен новый вариант теории (Philos Mag., 1935, **19**, 588), объединяющей принцип специфич. взаимодействия ионов одного знака Бренстеда (Бр) с теорией сильных электролитов Дебая — Гюккеля. В выражение термодинамич. потенциала для иона в р-ре автор вводит поправочный член g' и члены, характеризующие электростатич. взаимодействие между ионами g (эл) и специ-

ХИМ

фич. взаимодействие на малых расстояниях g^s. Распространяя вывод на систему, состоящую из катионов и анионов, для осмотич. коэфф. $1 - \varphi = 1 - \varphi$ (эл) $- \varphi$ (попр.) $- \varphi^s$ и члена $\ln \gamma_i^s$, предложено ур-ние для коэфф. активности: $\ln \gamma_i = \ln \gamma_i' + \ln \gamma_1$ (эл.) $+ \ln \gamma_i^s$. Принцип Бренстера приводит к простой формулировке для $\ln \gamma_i^s$ в р-рах смешанных электролитов. В. А.

64565. **Парциальные молярные величины при бесконечном разведении в диссоциирующих растворителях. Уайатт** (Partial molar quantities at infinite dilution in dissociating solvents. Wyatt P. A. H.), J. Chem. Soc., 1955, october, 3438—3441 (англ.)

Показано, что вывод теоретич. исследований Даннингов (Dunning, Dunning, J. Chem. Soc., 1952, 2995) о том, что в системах со сложным равновесием производная $(\partial\mu_1 / \partial m_2)_{T,P,m_1} = 0$ при молярности $m_2 = 0$ (индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к р-рителю и к растворенному в-ву — продукту диссоциации р-рителя) непосредственно получается из теории хим. потенциала (μ) Гиббса. Этот же вывод применим и для равновесий диссоциации типа $i\mathrm{A} + j\mathrm{B} + k\mathrm{C} + \ldots \rightleftarrows \mathrm{S}$, где A, B, C и т. д. — продукты диссоциации S; при этом указано на ограниченность метода Даннингов при рассмотрении подобных систем. В. А.

64566. **К вопросу о температурах кипения регулярных растворов. Катти, Рустги** (A note on the boiling points of regular solutions. Katti P. K., Rustgi O. P.), Current Sci., 1955, 24, № 12, 406—407 (англ.)

Экспериментально проверена ф-ла Гуггенгейма (1) (Guggenheim E. A. Mixtures. Oxford University Press., 1952), для упругости пара бинарных идеальных смесей. Для проверки рассчитаны т-ры кипения смесей. $C_6H_6 + CCl_4$ по (1) и по ур-нию $p_t = p_A^0 X + p_B^0 (1 - X)$. Для этого использованы данные по обменной энергии Скатчарда (Scatchard G. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 712). Значения p_A^0 и p_B^0 в зависимости от т-ры определялись из соотношения $\lg p = -\alpha/T + \beta$ с использованием табличных данных констант α и β. Полученные результаты говорят о хорошем согласии т-р кипения, рассчитанных по (1), с определенными экспериментально. Б. Ш.

64567. **Учение Д. И. Менделеева о «характерной температуре» растворов и пути его дальнейшего развития. Руцков А. А.**, Тр. Арханг. лесотехн. ин-та, 1955, 16, 30—55

См. РЖХим, 1954, 28582.

64568. **Коэффициенты активности электролитов в смешанных водных растворах из данных по э.д.с. Арджерсингер** (Activity coefficients of electrolytes in mixed aqueous solution from electromotive force data. Argersinger William J., Jr), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 9, 792—795 (англ.)

Предложен метод расчета индивидуальных коэфф. активности и осмотич. коэфф. р-рителя (воды) для смеси электролитов на основании опытных данных по э.д.с. элементов, когда оба электрода обратимы по отношению к ионам одного и того же знака (метод упругостей паров см. РЖХим, 1953, 6152). Предложенный метод основан на применении ур-ний, устанавливающих связь $\lg \gamma/\gamma_0$ с величиной э. д.с. элемента и эквивалентной доли данного электролита в смеси двух электролитов γ и γ_0 — коэфф. активности электролита соответственно в р-ре смеси двух электролитов и в чистом р-ре электролита (оба р-ра имеют одинаковые эквивалентные конц-ии электролита). Автором изложена попытка теоретич. обоснования предложенных ур-ний путем использования некоторых свойств частных производных хим. потенциалов. Пригодность метода проверена на опытных данных для водн. р-ров смеси. Н. Х.

64569. **Активности хлоридов переходных металлов в водных растворах соляной кислоты. I. Хлориды никеля (2+) и кобальта (2+). Мур, Гутман, Йейтс** (Actvities of transition metal chlorides in aqueous hydrochloric acid mixtures. I. Nickel (II) chloride and cobalt (II) chloride. Moore T. E., Gootman E. A., Yates P. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 2, 298—304 (англ.)

Найдено, что значения коэфф. активности $NiCl_2$ и $CoCl_2$ в водн. р-рах для умеренно высоких конц-ий близки, а в р-рах HCl заметно отличаются. Активности каждого компонента тройной системы H_2O—HCl—$NiCl_2$ или $CoCl_2$ определены при 30° в интервале конц-ий HCl 4,69—8,86 M и соли от 0,5M — до насыщ. р-ра измерением парц. давлений HCl и H_2O и решением ур-ния Гиббса — Дюгема для трех компонентов. Отмечено, что вследствие более высокой степени ионной ассоциации $CoCl_2$, по сравнению с $NiCl_2$, активность HCl понижается и активность H_2O растет в р-рах $CoCl_2$ больше, чем в р-рах $NiCl_2$, по-видимому, благодаря большому числу высокогидратированных ионов. Спектрофотометрически, а также измерением парц. давлений паров определены константы ионной ассоциации Co и Cl^- в 4,84 M HCl при различных конц-иях соли (0,5—1,6 M). Данные Стокса и Робинсона (Stokes R. H., Robinson Trans. Faraday Soc.,, 1940, **36**, 1137; J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1870; Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, **51**, 593) по коэфф. активности для конц. бинарных р-ров электролитов распространены на тройные системы. Показано, что эксперим. данные авторов находятся в соответствии с данными Стокса — Робинсона, за исключением системы $CoCl_2$—HCl. Н. Р.

64570. **Активность соляной кислоты в смесях с хлоридами кобальта (2+) и никеля (2+). Дайер, Гилмор, Мур** (Activity of hydrochloric acid in mixtures with cobalt (II) and nickel (II) chlorides. Dyer Frank, Gilmore E. H., Moore T. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 16, 4223—4224 (англ.)

Ввиду значительного расхождения результатов определения a (HCl) в смесях с $CoCl_2$ и $NiCl_2$, полученных методами э.д.с. и упругостей паров (см. пред. реф.), произведено повторное определение a (HCl) из э.д.с. цепи H_2/HCl (m_1), MCl_2 (m_2)/AgCl—Ag, и, кроме того, по распределению HCl между бензолом и водн. фазой, при конц-иях HCl 7M и солей 0,5—2,0 M. Результаты всех трех методов показали полное согласие; ошибочным было первоначальное определение э. д. с. В. А.

64571. **Ионное произведение жидкого аммиака. Шарре** (Produit ionique de l'ammoniac liquide. Charret Michel), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 4, 521—523 (франц.)

Изучена э. д. с. цепей Pt-Pt|H_2|$NH_4NO_3(C_1)$ |KNO_3| |$NH_4NO_3(C_2)$ H_2|Pt-Pt(1), NH_4(Hg)|$NH_4J(C_1)$|KJ|$NH_4J(C_2)$|NH_4(Hg) (2) и NH_4(Hg)|NH_4J (0,1 н.)|KJ|KNH_2 (0,1 н.)/NH_4(Hg) (3), где NH_4(Hg) получена в том же аппарате действием р-ра NH_4J на амальгаму калия. Концентрированные р-ры KNO_3 (цепь 1) и KJ (цепи 2 и 3) служат солевыми мостиками и соединены с электродным пространством трубками малого диаметра с тампонами из стеклянной ваты. Точно известный объем аммиака согласно методике (РЖХим, 1955, 9259) конденсируется в виде безводн. аммиака. На основании полученных из цепи 1 данных установлено, что при —50° не удается осуществить обратимый водородный электрод. Э. д. с. концентрационной цепи 2 подчиняется ур-нию Нернста. Для цепи 3 при —50° э. д. с. равна 1190±40 *мв*, что соответствует ионному произведению $(NH_4^+)(NH_2^-) = 10^{-29 \pm 1}$. В отличие от автора Плесков и Монosзон (Ж. физ. химии, 1935, 6, 513), применяя водородный электрод, получили для ионного произведе-

ния величину $-1{,}9\cdot10^{-33}$, а Фреденхаген (Z. anorgan. Chem., 1930, **186**, 1) 10^{-22}. Л. К.

64572. **Кислоты, щелочи и соли. Бай Мин-чжан** (酸, 鹼和鹽. 白明彰), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 9, 554—557 (кит.)

Популярная статья. А. Н.

64573. **О кислотно-основной теории Усановича. Гелен** (Zur Kenntnis der Säuren-Basen-Theorie von Ussanowitsch. Gehlen Heinz), Z. phys. Chem., 1954, **203**, № 1/2, 125—136 (нем.)

Подробно изложена точка зрения проф. М. И. Усановича на кислотно-основное взаимодействие (РЖХим, 1954, 30356). М. С.

64574. **Действие температуры на кислотно-основную диссоциацию гистидина. Кильпи, Виркола, Кайпайнен** (Die Temperaturwirkung bei der Säure-Basendissoziation von Histidin. Kilpi S., Virkola Nils-Erik, Kaipainen P. K.), Suomen kem., 1955, **28**, № 5—6, 132—134 (нем.)

Потенциометрическим методом определены три константы последовательной диссоциации гистидина при конц-ии $\sim5\cdot10^{-3}$ *мл* в 0,1 *М* р-ре KCl и т-рах 15—35°. Для измерения первой константы применялся стеклянный электрод, для измерения остальных — водородный. Первая и вторая константы также измерены при конц-ии гистидина 0,0262 *Мл*. На основании полученных данных вычислены теплоты 1,2 и 3 ступеней диссоциации, равные соответственно 0,6, 6,34 и 10,5 *ккал*. Отмечена близость теплот 1 и 3 ступеней диссоциации гистидина и соответствующих теплот глицингидрохлорида, однако различия превышают ошибки опыта. Е. И.

64575. **Термодинамическая константа диссоциации *п*-нитрофенола, определенная из спектрофотометрических измерений. Робинсон, Бигс** (The thermodynamic ionization constant of *p*-nitrophenol from spectrophotometric measurements. Robinson R. A., Biggs A. I.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 7, 901—903 (англ.)

Вычислены термодинамич. константа диссоциации *п*-нитрофенола (**I**) из данных по измерению спектров поглощения **I**, растворенного в фосфатных буферных р-рах. Найдено $K=7{,}10\cdot10^{-8}$ при $25\pm1°$. Конц-ия **I** была $\sim$0,0007 *М*, состав буферных р-ров $NaH_2PO_4 : Na_2HPO_4 : NaCl = 1 : 0{,}9819 : 1$; $1 : 0{,}6376 : 1$; $1 : 1{,}529 : 1$; $1 : 1$ (без NaCl); измерения производились при 4070 А. Вычисление K проводилось по ф-ле $K=\gamma_H m_H[\alpha/(1-\alpha)]\gamma_N$, где γ_H и γ_N — коэфф. активности иона водорода и аниона **I**, m_H — молярная конц-ия иона водорода, α — молярная доля **I** в виде аниона, найденная из оптич. плотности. А. З.

64576. **Изучение фенил-2 оксина и его внутрикомплексных производных. II. Константы диссоциации фенил-2-оксина. Бокке, Пари** (Étude de la phényl-2 oxine et de ses chélates. II. Constantes de dissociation de la phényl-2 oxine. Bocquet Georges, Pâris René A.), Analyt. Chim. Acta, 1956, **14**, № 1, 1—3 (франц.; рез. нем., англ.)

Спектрофотометрическим и потенциометрич. методами определены 1-я и 2-я константы диссоциации фенил-2-оксина в водн. и в водно-спиртовом р-рах. На потенциометрическом графике обнаружены две площадки в водн. р-ре при pH 5,1 и 9,9, в водно-спиртовом р-ре при pH 4,55 и 10,75. В первом приближении pH равен pK. Спектрофотометрич. метод основан на определении коэфф. поглощения при различных pH. Для 0,1 *М* водн. и водно-спиртовых р-ров оксина и фенил-2-оксина определены коэфф. поглощения при длинах волн 270, 285 и 340 *мμ*. Рассчитанные на основании полученных данных pK_1 и pK_2 для водн. и водно-спиртового р-ра оксина и водн. и водно-спиртового р-ра фенил-2-оксина соответственно равны pK_1: 5,1; 4,55 и 3,35; 3,70; pK_2: 9, 90; 10,75 и 11,00; 10,40. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 65184. Г. К.

64577. **Определение константы диссоциации бисульфата из потенциометрических измерений. Эйклер, Рабидо** (The determination of the bisulfate dissociation quotient from potentiometric measurements. Eichler Eugene, Rabideau Sherman), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5501—5502 (англ.)

Величины константы диссоциации бисульфат-иона $K=[H^+][SO_4^{2-}]/[HSO_4^-]$ в 0,01; 0,10 и 1,0 *М* р-рах $HClO_4$ найдены равными соответственно $0{,}095\pm0{,}002$; $0{,}084\pm0{,}012$ и $0{,}30\pm0{,}08$. С. Д.

64578. **Электролиты в растворах аминокислот. Часть 6. Константы диссоциации некоторых триглицинатов на основании измерений э. д. с. и pH. Эванс, Монк** (Electrolytes in solutions of amino acids. Part 6. Dissociation constants of some triglycinates by E. M. F. and pH measurements. Evans W. P., Monk C. B.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 9, 1244—1250 (англ.)

Показано, что измерения э. д. с. цепи: Pt,H_2/HCl, NaOH, M, A/AgCl, Ag для изучения взаимодействия ионов в р-рах слабых электролитов при различной конц-ии HCl или NaOH (M — катион, A — анион) имеют значительные преимущества по сравнению с определением pH стеклянным электродом. Данным методом измерены кислотная (K_A) и основная (K_B) константы диссоциации пептида глицил-глицил-глицина и первые (K_1) и вторые (K_2) константы диссоциации его Ni-, Co-, Pb-, Mn-, Zn-, Cu- и Cd- солей, Co- и Cd-солей глицил-глицина и Cd-соли глицина. $K_A=5{,}96\cdot10^{-4}$; $K_B=1{,}23\cdot10^{-6}$. Для всех изученных солей значения pK_1 и pK_2 близки друг к другу в интервале от 8,62 (Cu-глицинат) до 1,409 (Mn-триглицинат): $Mn<Co<Ni<Zn<Cu$. Малое различие между ди- и триглицинатами свидетельствует о том, что длина цепи, образующей внутрикомплексное соединение, в обоих случаях одинакова, т. е., что COO^-- и конечные NH_2-группы не принимают участия в образовании связи катиона с анионом. Часть 5 см. РЖХим, 1956, 35477. В. А.

64579. **Определение молекулярной ассоциации некоторых карбоновых кислот в водных растворах из электропроводности. Картрайт, Монк** (The molecular association of some carboxylic acids in aqueous solutions from conductivity data. Cartwright D. R., Monk C. B.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2500—2503 (англ.)

Рассчитаны при 25° константы димеризации K_d водн. р-ров муравьиной, уксусной, пропионовой и *н*-масляной к-т из данных по электропроводности. На основании измерений электропроводности р-ров HCl в водн. смесях диоксана и ацетона показано, что $\Lambda\cdot\eta/\eta_0$ является постоянной величиной до $\eta/\eta_0=1{,}1$ (где η и η_0 — вязкости р-рителя и воды). Полученные значения K_d для вышеуказанных к-т соответственно равны: 120 ± 12; 19 ± 2; 20 ± 3; $11\pm0{,}6$ и удовлетворительно согласуются с результатами других авторов. Ф. М.

64580. **Константы ионизации ванилина и двух его изомеров. Робинсон, Цзян** (The ionization constants of vanillin and two of its isomers. Robinson R. A., Kiang A. K.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 10, 1398—1402 (англ.)

Спектрофотометрическим методом при 25° определены термодинамич. константы ионизации 0,1 *Мл* р-ров ванилина, изованилина и *о*-ванилина. Измерены УФ-спектры поглощения для 352, 250, 360, 395, 265 и 235 *мμ* при различных pH среды, точно установленной с помощью буферных р-ров. Вычисленные средние зна-

чения рK для ванилина и его изомеров соответственно равны: 7,396; 8,889, 7,912. Г. К.

64581. Равновесие Hg^{2+} + Hg (ж.) ⇄ Hg_2^{2+} в растворах нитрата и перхлората. Хиэтанен, Силлен (The equilibrium Hg^{2+} + Hg (l) ⇄ Hg_2^{2+} in nitrate and perchlorate solutions. Hietanen Sirkka, Sillén Lars Gunnar), Suomen kem., 1956, **29**, № 2, B31—B35 (англ.)

Методом э. д. с. определены константы равновесия k для р-ции Hg^{2+} + Hg (ж.) ⇄ Hg_2^{2+} в р-рах, содержащих ионы NO_3^- и ClO_4^-. При постоянной кон-ции $[H^+]$ = = 0,01 M k слабо возрастает при увеличении конц-ции иона NO_3^- и значительно сильнее с увеличением конц-ии иона ClO_4^-. Последнее объясняется тем, что Hg_2^{2+} образует с ионом ClO_4^- более прочный комплекс, чем Hg^{2+}. Экстраполяцией кривых k — конц-ия аниона к нулевой конц-ии, с учетом поправки на гидролиз, определена термодинамич. константа равновесия $k^\circ = 88 \pm 3$. Полученные результаты объясняют кажущееся расхождение между величинами k, полученными при работе с р-рами нитратов (РЖХим, 1955, 34125) и перхлоратов (Jonsson A. и др., Acta chem. scand., 1947, **1**, 462; Hietanen S., Sillén L. G., Acta chem. scand., 1952, **6**, 750; 9.1). Данные обеих серий правильны. С. Д.

64582. Жидкий аммиак как растворитель. XI. Электропроводность растворов металла в аммиаке. Маршалл, Хант (Liquid ammonia as a solvent. XI. The conductivity of metal-ammonia solutions. Marshall Philip, Hunt Herschel), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 121—122 (англ.)

Принято считать, что работы Крауса (Kraus C. A., Lucasse W. W., J. Amer. Chem. Soc., 1921, **43**, 2529) указывают на одинаковую электропроводность конц. р-ров различных щел. металлов в жидком NH_3. В приведенной работе показано, что учет уд. весов р-ров приводит к значительной разнице между эквивалентными электропроводностями конц. р-ров K и Na в жидком NH_3. См. также РЖХим, 1956, 42780. С. Д.

См. также: Растворимость 64460—64464, 64467, 64471. Диффузия 64328, 64330, 64401, 64654. Структура р-ров 64233, 64234, 64249, 64427. Твердые р-ры 64254, 64310, 64445. Расплавы 64450, 64453. Др. вопр. 64402, 64471, 64470

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

64583. Электропроводность концентрированных растворов дифенилгидантоинового натрия при температуре насыщения. Исигуро, Кодзатани (ジフェニルヒダントインナトリウムの濃厚水溶液の飽和温度附近に於ける電氣傳導度に就いて. 石黒武雄, 古座谷醇), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 11, 1346—1349 (япон.; рез. англ.)

Измерена уд. электропроводность ϰ конц. р-ров дифенилгидантоинового натрия (I) при нагревании выше т-ры (t) насыщения и охлаждении ниже этой т-ры. Кривые (ϰ, t) имеют излом при т-ре растворения или выпадения кристаллов. Между кривыми (ϰ, t), снятыми при нагревании и охлаждении, наблюдается гистерезис. Зависимость [lg ϰ, $(1/T)$] (T-абс. т-ра) выражается двумя прямыми, пересекающимися при т-ре насыщения. Прямая, соответствующая пересыщ. р-ру, имеет обычно больший коэфф. наклона. Показано, что растворимость **I** может быть определена путем измерений ϰ его р-ров. А. Г.

64584. Свойства растворов серной кислоты. Часть I. Измерения чисел переноса в серной кислоте и в олеуме. Васиф (Properties of sulphuric acid solutions. Part I. Transport-number measurements in sulphuric acid and oleum solutions. Wasif Saad), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 372—374 (англ.)

Методом Гитторфа измерены числа переноса $(NH_4)_2SO_4$, CH_3COOH и C_6H_5COOH в 100%-ной H_2SO_4 и 35%-ном олеуме при 25°. В абсолютной H_2SO_4 97—99% тока переносится ионом HSO_4^-; механизм этого явления предложен ранее (РЖХим, 1953, 1496—1499, 6225). В олеуме перенос осуществляется главным образом ионами HSO_4^- и $H_3SO_4^+$; ионы NH_4^+, $CH_3COOH_2^+$ и $HS_2O_7^-$ переносят незначительную часть тока. Н. Л.

64585. Измерение чисел переноса катионов в расплаве $CaO \cdot Na_2O \cdot 4SiO_2$. Малкин В. И., Хохлов С. Ф., Шварцман Л. А., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 3, 491—493

С целью сравнения подвижностей ионов Ca^{2+} и Na^+ в силикатном расплаве состава $CaO \cdot Na_2O \cdot 4SiO_2$ измерялись их числа переноса при помощи описанной ранее методики (РЖХим, 1956, 12512) с использованием радиоактивных изотопов Ca^{45} и Na^{24}. Опыты проводились при 1150°. Благодаря различиям в периодах полураспада и в энергиях излучения этих изотопов, удалось определить активности католита и анолита по Ca и Na. Найдено, что подвижность иона Na^+ примерно вдвое превышает подвижность иона Ca^{2+}, что объяснено более сильной связью последнего с анионной сеткой расплава. Б. Л.

64586. Физико-химические свойства расплавленных солей. 3. Электропроводность смесей солей. Сакаи, Хаяси (融解鹽の物理化學的性質. 第3報. 混合融解鹽の電氣傳導度について. その2. 酒井馨, 林精一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 1, 101—104 (япон.)

Определена электропроводность систем $KCl—MgCl_2$, $NaCl—MgCl_2$, $PbCl_2—CdCl_2$ и $NaNO_2—KNO_3$. Обсужден механизм образования хим. соединений в этих системах. Сообщение 2 см. РЖХим, 1955, 39811.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 13752. Katsurai T.

64587. О потенциале ртутного электрода в растворах меркуросолей. Тараян В. М., Науч. тр. Ереванск. ун-та, 1956, **53**, 65—73 (рез. арм.)

Измерен потенциал амальгамированного Pt-электрода, погруженного в р-р $Hg(NO_3)_2$ или $Hg_2(NO_3)_2$ (0,0015M) в зависимости от конц-ии добавок ионов CNS^-. При увеличении конц-ии CNS^- от 0,05 до 1,00 M потенциал электрода уменьшается в обоих случаях от 0,270 до 0,120 *в* (насыщ. к. э.). Все промежуточные значения потенциала электрода в обоих р-рах также практически равны между собой. Автор считает, что потенциал Hg-электрода в р-рах солей окиси и закиси Hg, в частности потенциал каломельного электрода, является функцией активности ионов Hg^{2+}. С. Ж.

64588. Исследование гальванических цепей с электродами второго рода, обратимыми по отношению к одному и тому же иону электролита. Маскаш (Studiu asupra pilelor cu electrozi de speţa II, reversibili în raport cu acelaşi ion al electrolitului de legătura. Mascas Aurel), Studii şi cercetari fiz., 1955, **6**, № 3, 535—540 (рум.)

Исследовались э. д. с. (E) гальванич. цепей Ag | AgCl, x н KCl, Hg_2Cl_2 | Hg в интервале x от 1 до 0,0001 н. Показано, что равновесное значение E в соответствии с теорией электродов 2-го рода не зависит от конц-ии KCl и при 20° равно примерно 0,045 *в*, однако при малых x установление равновесного E происходит очень медленно, растягиваясь на несколько месяцев. Начальные значения E получаются завышенными, напр. в 0,0002 и 0,0001 н. KCl начальная E равна соответственно 0,0499

XUM

и 0,0933 *в*. Процесс изменения E может быть связан только с замедленностью установления равновесий диссоциации комплексов, напр. равновесий $[AgCl_5]^{4-} \rightleftarrows [AgCl_4]^{3-} \rightleftarrows [AgCl_3]^{2-} \rightleftarrows$ и т. д. И. З.

64589. **Влияние растворителя на электродвижущую силу обратимой цепи. 1. Соотношение между электродвижущей силой и растворимостью. О н в а, М а р у я м а** (可逆電池起電力に對する溶媒の影響. 第1報. 起電力と溶解度の關係. 大岩恒夫, 丸山修二), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 3, 301—304 (япон.)

Определена э. д.с. цепи Ag | AgBr, KBr (m) || KCl (m)|AgCl|Ag при $m=0{,}1M$ и растворимость KCl и KBr при 25° в водн. р-рах CH_3OH и C_2H_5OH.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 22, 15567. Katsurai T.

64590. **Использование золота в качестве водородного электрода. Б х а т т а ч а р и я** (Use of gold as a hydrogen electrode. B h a t t a c h a r y a A m a l K.), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 3, 120—122 (англ.)

Показано, что платинированное Au ведет себя в качестве водородного электрода так же, как платинированная Pt, и поэтому пригодно для измерения pH (РЖХим, 1956, 32104). Золоченые Au- и Pt-электроды дают невоспроизводимые результаты. С. Ж.

64591. **Использование золотого электрода в хингидронной системе и сравнительное исследование золотого и платинового электрод в при нек торых титрованиях. Б х а т т а ч а р и я, Д ж х а** (Use of gold electrode in quinhydrone system and its comparative study with platinum electrode in some titrations. B h a t t a c h a r y a A m a l K., J h a J. B.), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 3, 113—119 (англ.)

Для Au-электрода в хингидронной системе $E_0=0{,}694$ *в* (н. в. э.) при 20°. Сравнительное исследование Au- и Pt-электродов при потенциометрич. титровании к-т и оснований, а также окислительно-восстановительных систем и в р-циях осаждения показало, что конечные точки титрований для Au- и Pt-электродов идентичны. С. Ж.

64592. **Об окислительном потенциале надсерных кислот. Ч а н ь и** (Über das Oxydationspotential der Peroxysäuren von Schwefel. C s á n y i L. J.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 2, 33—34 (нем.)

Показано, что добавка H_2O_2 (I) в конц-ии (P_I) больше, чем $10^{-6}\,M$, к р-ру H_2SO_5 (II) изменяет зависимость окислительного потенциала (E) в р-ре II от конц-ии II (P_{II}). В отсутствие I и при $P_I < 10^{-6}\,M$ справедливо ур-ние $E = 1{,}603 - 0{,}059\,pH - 0{,}054\,P_{II}$. При $P_I > 10^{-6}\,M$ соблюдается ур-ние: $E = E_0 + 0{,}058 \lg([H_2SO_5]^{1/2} \cdot [H^+] / [H_2O_2]^{1/2})$, причем при перемешивании р-ра E сдвигается в отрицательную сторону. Предполагается, что как в отсутствие, так и в присутствии I величина E определяется радикалами H_2O_4, образующимися из II. Найденные зависимости E от P_{II}, P_I и pH объясняются протеканием р-ции между H_2O_4 и I. Для нормального E получено значение 1,61 *в*. Г. Ф.

46593. **О связи между потенциалом нулевого заряда и физико-химическими характеристиками металлов. Н о в а к о в с к и й В. М., У к ш е Е. А., Л е в и н А. И.,** Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 10, 1847—1853

При помощи современной теории электродных потенциалов выведено приближенное ур-ние $\varphi^\circ = \psi - 4{,}78$, устанавливающее связь между потенциалом нулевого заряда φ° металлич. электрода и работой выхода электрона из металла ψ. Полученное ур-ние сопоставлено с аналогичным ур-нием, предложенным ранее (РЖХим, 1955, 13662, 16019, 23351). Установлена связь постоянных величин ур-ния с другими физ.-хим. свойствами металла. Н. Х.

64594. **Свободные от зарядов электроды в электрохимии. Э л ь, Ш т р е л о в** (Ladungsfreie Elektroden in der Elektrochemie. O e l H. J., S t r e h l o w H.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **4**, № 1/2, 89—115 (нем.)

Сопоставлен и обсужден полученный ранее эксперим. материал, устанавливающий для разных электродов (Э), находящихся в равновесии с потенциалопределяющими ионами в р-ре, существование такого значения потенциала (+0,48 *в* относительно н. в. э.), при котором на Э не возникают свободные заряды, названного авторами биллитер-потенциалом (БП). Рассмотрены методы, при помощи которых обнаруживается и определяется величина БП. Определенный для ряда металлов —Au, Pt, Ag, Cu, Bi — при помощи «метода погружения» (РЖХим, 1955, 42675) БП имеет значение, близкое к +0,475 *в*. В другом методе определяется нулевая точка катафоретич. подвижности в р-ре с различной активностью потенциалопределяющих ионов. Найдено, что изоэлектрич. точка металлов Pt, Au, Ag лежит в пределах от +0,4 до +0,5 *в* (Billiter J., Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1930, **57**, 351). Третий метод, основанный на определении зависимости пограничного натяжения (σ) неполяризованного Hg-электрода от потенциала, устанавливающегося в р-ре с потенциалопределяющими ионами, обнаруживает максимум σ при значениях потенциала, близких к +0,45 *в* (РЖХим, 1955, 42676). На основании приведенного эксперим. материала авторы считают доказанным существование двух видов потенциала нулевого заряда — липпман-потенциала (ЛП), который можно осуществить в случае поляризуемых Э, и БП — в случае неполяризуемых Э. Характерной особенностью БП, резко отличающей его от ЛП, является его независимость от рода металла, от присутствия в р-ре поверхностно-активных в-в, а также от способа установления равновесного потенциала. По мнению авторов, при установлении БП двойной слой адсорбированных на Э диполей воды и обусловленный последним противоположно ориентированный ионный двойной слой компенсируют друг друга, благодаря чему заряд поверхности делается равным нулю. М. Г.

64595. **Электродные процессы при осаждении металлов из водных растворов. М а т с с о н** (The electrode process in metal deposition from aqueous solutions. M a t t s s o n E i n a r), Kgl. tekn. högskolans handl., 1955, № 96, 56; Asta polytechn. Ser. Chem., 1955, **6**, № 12, 56 (англ.)

Обзор. Библ. 68 назв. В. Л.

64596. **Распределение плотности тока на цилиндрических электродах. М у р а к а в а** (The current density distribution over cylindrical electrodes. M u r a k a w a T a k a o), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, **C4**, № 2, 227—235 (англ.)

Аналитически рассматривается распределение плотности тока на параллельно расположенных электродах (Э), имеющих форму круговых цилиндров; влияние поляризации не учитывается. Применяя метод изображений, можно заменить цилиндрич. Э линейным Э. Приведены ур-ния для определения положения линейных изображений для двух и более цилиндрич. Э, оси которых лежат в одной плоскости и удалены друг от друга на заданные расстояния. Детально рассмотрена комбинация из одного анода и двух различно удаленных от него катодов. Показано, что путем последовательных приближений положение изображений может быть найдено с достаточной точностью. После этого, из условия эквипотенциальности поверхности Э (пренебрежение поляризацией), по предлагаемым ф-лам рассчитывается распределение плотности тока на поверхности анода и катодов. Приведены примеры расчета для нескольких частных случаев расположения Э. Для одного случая

XUM

произведена эксперим. проверка путем осаждения Cu из кислого электролита на цилиндрич. Pb-катодах с последующим определением веса осажденной Cu на разных участках катодов. Получено отличное совпадение рассчитанных и экспериментально найденных плотностей тока. Небольшие расхождения объяснены поляризацией, которая не учитывалась при расчетах. В. М.

64597. Осциллографическое изучение необратимой поляризации при катодном осаждении никеля. I. Фишер, Зейпт, Морлок. II. Рейзер, Фишер (Oszillographische Studien zur irreversiblen Polarisation der kathodischen Nickelabscheidung. I. Fischer H., Seipt M., Morlock G. II. Reiser H. J., Fischer H.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 5, 440—448; № 7—8, 768—772 (нем.)

I. Методами специально усовершенствованной импульсной осциллографии изучена кинетика спада электродной поляризации (П) Ni во времени (t), начиная с момента $5 \cdot 10^{-8}$ сек. после выключения поляризующего тока постоянной плотности i (для различных i от 0,1 до 30 *ма/см²*) при катодном осаждении Ni из р-ра 240 *г/л* $NiSO_4 + 45$ *г/л* $NiCl_2 + 20$ *г/л* H_3BO_3 (pH 1,6 или 5 за счет добавок H_2SO_4 или NH_4OH). Показано, что омич. составляющая П (Δg) практически исчезает за $5 \cdot 10^{-8}$ сек. Δg линейно зависит от i; при pH 5 Δg больше, чем при pH 1,6; при pH 5 и $i > 10$ *ма/см²*, возможно, имеют место очень малые положительные отклонения Δg от закона Ома. Введение в р-р небольших кол-в органич. в-в, напр. $3 \cdot 10^{-3}$ *M* β-нафтохинолина, вызывает существенное увеличение Δg, связанное, возможно, с образованием прикатодного слоя колл. р-ра ингибитора. Электрохим. составляющая П наглядным образом может быть разделена на две части: η_1, связанную с заряжением двойного слоя, заканчивающимся за 10^{-5}—10^{-3} сек. и пропорциональную $i \cdot t$; η_2, связанную с прохождением ионов через двойной слой, длящуюся 10^{-4}—10^{-2} сек. и при $t > 6 \cdot 10^{-4}$ сек. удовлетворяющую зависимости: $\eta_2 = a^*(t) = b^*(t) \cdot \ln i$, где $a^*(t)$ и $b^*(t)$ — ф-ции только t. Таким образом, процесс разряда становится заметным не раньше, чем через 10^{-4} сек. (по крайней мере для не очень малых i). Анализ осциллограмм не обнаруживает наличия в данном случае так называемой кристаллизационной П (РЖХим, 1954, 35679—35681).

II. Методом осциллографич. регистрации спада электродной поляризации за промежуток времени (τ) до $6 \cdot 10^{-3}$ сек. от момента выключения поляризующего тока измерены величины перенапряжения (η) при катодной поляризации Ni-электрода в кислых (pH 0; 4,4 и 5,3) р-рах 1 *M* $NiCl_2$ при 20° в интервале i 10^{-4}—10^{-1} *а/см²*. В интервале $\tau < 6 \cdot 10^{-3}$ сек. η вполне отличимо от «омической поляризации»(η_R), сводящейся главным образом к омич. потерям в электролите между электродом и кончиком электролитич. зонда. При больших i и pH 5,3 на Ni-электроде образуется черный осадок золя гидроокиси никеля (I), увеличивающий η_R. Величины η очень сильно зависят от процесса выделения H_2, а потому — от pH р-ра. По скорости спада перенапряжения ($\Delta\eta / \Delta\tau$) при pH 0 авторы различают три интервала i: при $i < 1$ *ма/см²* спад η замедлен вследствие сравнительно замедленной десорбции водорода с катода; при средних i (1—10 *ма/см²*) имеет место выделение H_2 и спад η ускорен; при больших i наряду с выделением H_2 идет осаждение Ni, и быстрый спад η в этой области связан, возможно, с перенапряжением р-ции десольватации Ni. Общая кривая зависимости η от i состоит из двух ветвей при $i < 4$ *ма/см²* и $i > 4$ *ма/см²* с явным изломом при $i = 4$ *ма/см²*, что сходно с поведением Ni в сернокислых р-рах. И. З.

64598. К изучению перенапряжения меди на ртути и амальгамах. Иффенеккер (Contribution à l'étude de la surtension du cuivre sur le mercure et les amalgames. Iffenecker Gérard), C. r. Acad. Sci., 1956, **242**, № 10, 1303—1305 (франц.)

Поляризационные кривые выделения Cu из 0,13 и 1,3 н. $CuSO_4$ на капельных электродах из чистой Hg и насыщ. (1%) амальгамы Cu при 274—323° K использованы для определения коэфф. α и β теории замедленного разряда и относительных энергий активации *W*. Для амальгамы и 0,13 н. $CuSO_4$ $\alpha = 0{,}022$, β колеблется от 0,041 до 0,047; для 1,3 н. $CuSO_4$ $\alpha = 0{,}043$—$0{,}055$, $\beta = 0{,}067$—$0{,}115$. Значения *W* равны соответственно 4200 и 1000 *кал*. Для чистой Hg и 0,13 н. $CuSO_4$ $W = 9200$ *кал*. Л. К.

64599. Действие ультразвука на катодное перенапряжение меди в растворе сульфата меди. Дельвиль (Action des ultrasons sur la surtension cathodique du cuivre en solution de sulfate de cuivre. Delville José), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 11, 1462—1465

Изучено влияние ультразвука (УЗ) с частотой 960 *кгц* на катодную поляризацию при электроосаждении Cu из р-ра $CuSO_4$ в атмосфере N_2. Показано, что катодная поляризация значительно снижается при электролизе с наложением УЗ, причем предельное перенапряжение уменьшается на 30%. Показано, что коэфф. теории замедленного разряда α не меняется при наложении УЗ. З. С.

64600. Смещение потенциала выделения меди из кислых растворов медного купороса в присутствии ацетилена. Мамян А. Н., Науч. тр. Ереванск. ун-та, 1956, **53**, 127—135 (рез. арм).

Изучено влияние атмосферы ацетилена (I) на смещение катодного потенциала Cu-электрода в слабокислом 1 н. $CuSO_4$. Показано, что в присутствии I катодный потенциал смещается в положительную сторону на 0,155 *в*, что, по мнению автора, обусловлено связыванием первично образующихся ионов Cu^+ в комплекс с I и свидетельствует о протекании процесса восстановления иона Cu^{2+} до Cu через стадию диспропорционирования $2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$ (Heyrovsky J. Disc. Faraday Soc., 1947, **1**, 212). З. С.

64601. Электролиз раствора CuSCN. V. Влияние ультразвука на поверхность электрода. Нисиока, Исигуро (ロダン第一銅錯鹽水溶液の電解に關する研究. 第5報. 電極界面に及ぼす超音波の影響. 西岡新太郎, 石黒孝義), 工業化學雜誌, Koге кагаку дзасси J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 10, 695—698 (япон.)

Исследован процесс электролиза р-ра CuSCN с Cu-электродами с наложением ультразвуковых колебаний (УК). Описано влияние УК на соотношения между плотностью тока, напряжением на ячейке, равновесным потенциалом и составом р-ра. Отмечены изменения напряжения на ячейке и электродного потенциала в процессе электролиза при наложении импульсных УК. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 16025.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 14, 9411. Katsuya Inoyye

64602. Совместное электроосаждение кобальта и никеля на вращающемся дисковом катоде. Адилов Т. А., Цыганов Г. А., Докл. АН УзССР, 1956, № 1, 17—20 (рез. узб.)

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 16878, 52539) изучено изменение коэфф. разделения (КР) при электроосаждении Co и Ni на вращающемся дисковом катоде. Показано, что постоянство КР сохраняется, причем величина КР на вращающемся электроде выше, чем на неподвижном. КР линейно увеличивается с ростом скорости вращения (от 11,5 при 100 об/мин до 16 при 1000 об/мин) и линейно уменьшается с логарифмом плотности тока и с т-рой. З. С.

64603. Электролиз раствора $CaCl_2$ с амальгамированным катодом. Екояма (表面をアマルガム化した陰極による鹽化カルシウム水溶液の 電解. 横山辰雄),

工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 2, 154 (япон.)

Найдено, что образование $Ca(OH)_2$ на Cu-катоде при электролизе р-ра $CaCl_2$ можно уменьшить путем амальгамирования Cu-катода. В качестве катода при электролизе р-ра, содержащего 15% $CaCl_2$ и 4% NaCl, использовалась также Fe-проволока, предварительно подвергнутая катодной поляризации в р-ре $HgNO_3+$ $+NaNO_3$.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 21, 14517. Katsuya Inouye

64604. **Исследование осадков никеля рентгенографическим и электронографическим методами. II. Действие щелочного р-ра на никель. Сейяма, Кумабе, Сакаи. III. Образование на аноде гидратов окислов никеля. Сейяма, Або, Сакаи** (ニッケル陽極の電子線及びX線廻析による研究. 第X報. 金屬ニッケルに對するアルカリの作用について. 淸山哲郎, 隈部博秀. 坂井渡. 第3報. 陽極生成物のX線廻析による研究 淸山哲郎, 阿保雅宏. 坂井渡), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 4, 257—258; № 5, 343—346 (япон.)

II. Приведены данные рентгенографич. и электронографич. исследования пленок Ni, осажденных на мембранах из коллодия или полистирола и погруженных затем в 1 или 6 н. KOH в течение 0,5—6,5 час. при 12 или 40°. Показано, что обработка р-ром KOH приводит к образованию на пленке никеля $Ni(OH)_2$, которая предохраняет пленку Ni от дальнейшего действия щелочи.

III. Проведен электролиз р-ров KOH (0,006—3 н.) с Ni-анодами при 5—80° продолжительностью от нескольких часов до 10 дней. Исследованы порошкограммы полученного темного анодного осадка. Подтверждено наличие $Ni_3O_2(OH)_4$, $4Ni(OH)_2$ и α- или β-NiOOH. В р-рах с низкой конц-ией KOH при высокой т-ре образуются гидраты окислов Ni(2+). Предполагается также образование других гидратов окислов Ni неизвестной структуры. Сообщение I см. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1952, **55**, 426.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 8, 5160. Katsuya Inouye.

64605. **Осаждение металлического олова на медной пластинке при ее погружении в раствор оловянных солей. Хирата, Отани** (単浸漬法による錫鹽溶液より銅板上への錫の析出について. 平田文夫, 大谷杉郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 10, 778—781 (япон.)

Металлическое Sn осаждается на поверхности полированной Cu-пластинки, погруженной в р-р станната Na и $Na_2S_2O_3$. Выяснены условия осаждения для смеси, содержащей солянокислый р-р $SnCl_2$ и водн. р-ры NaOH и $Na_2S_2O_3$.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 12, 6957. T. Katsurai

64606. **К кинетике электрода Hg/Hg_2^{2+}. Геришер, Штаубах** (Zur Kinetik der Hg/Hg_2^{++}-Elektrode. Gerischer Heinz, Staubach Karl-Eberhard), Z. phys. Chem. (DFR), 1956, **6**, № 1—2, 118—124 (нем.)

Путем сочетания измерений различных компонент импеданса (метод 1) (РЖХим, 1956, 42817) с потенциостатич. измерениями (метод 2) (РЖХим, 1956, 42816) исследована скорость р-ции разряда — ионизации Hg на неподвижной Hg-капле и на капельном Hg-электроде в р-ре $0,5 \cdot 10^{-3}$—$20 \cdot 10^{-3}$ *M* $Hg_2(ClO_4)_2$ (I) + 1 *M* $HClO_4$ при 0°. Сопоставление результатов, полученных методами 1 и 2, показывает расхождение в 2—3 раза при определении абс. величины тока обмена j_0 (при конц-ии I $1 \cdot 10^{-3}$ *M* j_0 равен соответственно 120—230 и 70—80 *ма/см²*). Путем определения зависимости j_0 от конц-ии I получено значение кинетич. коэфф. $\alpha = 0,6 \pm 0,1$. При этом принято, что число электронов, участвующих в замедленной стадии разряда — ионизации, равно 2, т. е. происходит непосредственный разряд (ионизация) ионов Hg_2^{2+} без предварительной диссоциации. Из зависимости j_0 от т-ры вычислена энергия активации р-ции разряда (10 ± 1 *ккал/моль*). И. З.

64607. **Коррозия пассивного железа в кислом растворе. Феттер** (Die Korrosion des passiven Eisens in saurer Lösung. Vetter Klaus J.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 1, 67—72 (нем.)

Скорость образования ионов Fe^{2+} при анодной поляризации пассивного Fe-электрода при постоянном потенциале определялась путем измерения предельного тока р-ции $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ на вспомогательном Pt-электроде в стационарном состоянии. Путем изучения влияния конц-ии ионов Fe^{2+} в кислом электролите (1 н. H_2SO_4 и 0,5 *M* K_2SO_4 + 0,01 н. H_2SO_4) на эквивалентную плотность коррозионного тока (i_k) пассивного Fe показано, что коррозионной р-цией (КР) не может быть р-ция $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$; $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ (1), так как ее скорость в изученных условиях по крайней мере на 5 порядков ниже, чем наблюдаемая i_k. Основной КР, обусловливающий 95—98,5% общей коррозии пассивного Fe в кислом р-ре, является р-ция $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$ (2). Так как $\lg i_k$ линейно зависит от pH р-ра (при pH 0,70—3,90), автор считает, что замедленной стадией КР является процесс перехода иона Fe^{3+} из слоя оксида в р-р: Fe^{3+}(окс.) $\rightarrow Fe^{3+} \cdot aq$, (3), а не какая-либо замедленная хим. р-ция внутри самого пассивного слоя. Оценка кинетич. коэфф. α для р-ции (3) приводит к $\alpha = 0,28$. Произведены расчеты времени, необходимого для установления стационарного i_k при заданной поляризации, точнее — времени τ, необходимого для установления тока $i = i_k / \ln 2$, так как процесс $i \rightarrow i_k$ асимптотичен. Полученные данные, представленные в виде графика ($\lg i_k$, $\lg \tau$), хорошо согласуются с эксперим. значениями. Отмечается, что при очень малых i_k (< 0,01 *мка/см²*) τ очень велико (> 14 дней), что очень затрудняет измерения вследствие недостаточной для таких сроков стабильности пассивного состояния Fe. А. Ш.

64608. **Неравномерное анодное растворение. Коррозия вдоль ватерлинии. Пирс** (Non-uniform anodic dissolution: water-line attack. Peers A. M.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 12, 1748—1754 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1954, 26486) исследовалось распределение анодного процесса на электроде из малоуглеродистой стали, частично погруженном в р-р NaCl в атмосфере N_2, в зависимости от толщины δ окисной пленки, полученной путем предварительного окисления образца кислородом (12 *см* рт. ст.) при 225°, от плотности анодного тока (*i*) и конц-ии NaCl (*c*). Показано, что при малых значениях δ имеет место равномерное анодное растворение металла (процесс 1), при бо́льших δ наблюдается преимущественное анодное растворение вдоль ватерлинии (процесс 2). Значения δ, необходимые для перехода от процесса 1 к 2, растут с ростом *c*. Переходу от процесса 2 к 1 при данном δ способствует увеличение *c*. Указывается, что необходимым условием для случая 2 является высокое анодное перенапряжение (η) на большей части поверхности электрода, а также пониженное значение $d\eta / di$ вблизи мениска. Поэтому увеличение δ, приводящее к росту η на бо́льшей части поверхности анода, способствует процессу 2. С другой стороны, случаю 2 благоприятствуют концентрационные изменения относительно OH^-, Fe^{2+} и в особенности Cl^- вблизи поверхности электрода, связанные с прохождением тока и уменьшающие значение $d\eta / di$; эти изменения максимальны вблизи мениска

XUM

в связи с замедленной диффузией, что и определяет протекание процесса 2. По мнению автора, полученные данные не согласуются с представлениями о механизме влияния некоторых анионов на анодное растворение (Каблнов Б. Н., Бурштейн Р. Х., Фрумкин А. Н., Disc. Faraday, Soc., 1947, **1**, 259; Hoar, Trans. Faraday, Soc., 1949; 45, 683). Г. Ф.

64609. **Кинетика анодного окисления меди и электронографическое исследование структуры окисдных пленок. Файзуллин Ф. Ф.,** Уч. Зап. Казанск. ун-та, 1955, **115**, № 10, 52—54

Путем снятия анодных и катодных кривых заряжения исследована кинетика анодного окисления Cu в р-рах NaOH. Структура анодных пленок определялась электронографически. Показано, что на анодных кривых заряжения имеются 4 ясно выраженные задержки потенциала. На основании этих данных и результатов электронографич. исследования сделан вывод, что процесс анодного окисления Cu имеет ступенчатый характер: в начале поляризации образуется пленка Cu_2O, на которой в дальнейшем формируется пленка CuO. Время формирован. пленок зависит от условий окисдирования (конц-ия NaOH, т-ра, плотность тока). Ф. Ф.

64610. **Теория электролитического метода получения тяжелой воды. Субраманьян** (Theoretical aspects of the electrolytic method of preparing heavy water. Subramanian G. S.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1955, **2**, № 2, 65—68 (англ.)

Обзор. Библ. 19 назв. Г. Ф.

64611. **Влияние ультразвука на выделение водорода на ртутном электроде. Папоушек** (Vplyv ultrazvuku na vylu ovanie vodíka na ortutovej elektróde. Papoušek Dušan), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 1, 7—11 (словац.; рез русс., нем)

Предлагается новый способ исследования влияния ультразвука (УЗ) на электрохим. процессы на Hg-электродах. Hg-электроду придается форма акустич. линзы, чем достигается значительный перенос энергии УЗ на поверхность раздела Hg — р-р. УЗ оказывает сильное влияние на процесс выделения H_2. В подкисленных р-рах 1 н. Na_2SO_4 по мере роста интенсивности УЗ потенциал (E) (при $i = 0,4$ *ма / см²*) вначале остается практически неизменным, затем быстро сдвигается в положительную сторону и достигает постоянного значения, так называемого «ультразвукового E». После выключения УЗ E за несколько секунд принимает исходное значение. На величину скачка E влияет i. Так, при $i < 10^{-1}$ *ма / см²* скачок E практически не зависит от i, а при $i > 10^{-1}$ *ма / см²* влияние УЗ с ростом i ослабляется и при $i = 10$ *ма / см²* прекращается. Отсюда следует, что происходящее под действием УЗ диспергирование Hg до частичек размером 0,1—0,8 μ не искажает влияния УЗ на процесс. Значительное влияние УЗ на процессы на Hg-электроде обнаружено только для случая выделения H_2. E выделения Zn^{2+} сдвигается, напр., только на 20—30 *мв*, тогда как при выделении H_2 скачок E составляет ~ 1000 *мв* при pH 4 и ~ 300 *мв* при pH 1. По мнению автора, это явление может быть объяснено при помощи десорбционной или рекомбинационной теорий перенапряжения H_2. С. Ж.

64612. **Об использовании «передачи» водородного потенциала для измерения коэффициента диффузии водорода в сталях. Бастьен, Амьо** (Sur l'utilisation du transfert de potentiel dû à l'hydrogène pour la mesure du coefficient de diffusion de ce gaz dans les aciers. Bastien Paul, Amiot Pierre). C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 11, 1455—1458 (франц.)

Сняты кривые изменения во времени (t) потенциала (φ) диффузионной стороны железной или стальной «мембраны» — сплошной пластинки толщиной 0,5 *мм*, отделяющей 1 н. р-р HCl от дистилл. воды (диффузионная сторона — в воде). За $t = 0$ принят момент контакта адсорбционной стороны мембраны с р-ром к-ты. Анализ кривых (φ, t) (в предположении, что φ лимитируется процессом диффузии атомов H сквозь мембрану, подчиняющимся 2-му ур-нию Фика) позволяет определить коэфф. диффузии (D) атомов H в железе или стали и вычислить уд. проницаемость (P_∞) этих материалов в стационарном режиме. Расчет для Fe-мембраны дает $D = 3,4 \cdot 10^{-7}$ *см² сек⁻¹* и $P_\infty = 4 \cdot 10^{-7}$ *см³ см / см² сек.* И. З.

64613. **Зависимость перенапряжения выделения кислорода на гладкой платине от присутствия поверхностноактивных добавок. Хейфец В. Л., Ривлин И. Я.,** Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 1, 69—73

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1956, 35509) исследовалось влияние поверхностноактивных в-в — нониловой (I), каприловой (II) и гептиловой (III) к-т а также тиомочевины (IV) — на перенапряжение (η) выделения O_2 на Pt. Поляризационные кривые выделения O_2 на Pt из р-ров 0,52 *M* H_2SO_4 с добавками I—III в конц-иях, соответствующих насыщению р-ра (0,001; 0,0046 и 0,02 *M*), и с добавкой 0,005 н. IV сдвинуты в сторону положительных потенциалов по сравнению с кривой для H_2SO_4 без добавок. Показано, что η возрастает в ряду I < II < III < IV (от 0,058 *в* для I до 0,408 *в* для IV) при $i = 10$ *ма/см²*. В том же ряду возрастает наклон линейных участков кривых: (η, lg i): от 0,067 для I до 0,171 *в* для IV. Найдено, что в присутствии I—IV наряду с затруднением выделения O_2 наблюдается облегчение образования $H_2S_2O_8$. По своей способности смещать восходящие ветви кривых емкости Pt-электрода в 0,52 *M* H_2SO_4 исследованные добавки располагаются в ряд: I < II < III < IV. По мнению авторов, полученные результаты свидетельствуют о замедленном протекании электрохим. стадий процессов выделения O_2 и образования $H_2S_2O_8$. Г. Ф

64614. **Электролиз переменным током. Часть III. Электролиз раствора серной кислоты с применением платиновых электродов. Джоши** (Alternating current electrolysis. Part III. Electrolysis of sulphuric acid solution with platinum electrodes. Joshi K. M.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 4, 278—284 (англ.)

В продолжение работы автора (часть II, J. Indian Chem. Soc., 1952, **29**, 69) исследован электролиз разб. р-ра H_2SO_4 переменным током прямоугольной формы на электродах из гладкой Pt. При частотах f ниже 40 *гц* газ выделяется на обоих электродах, объемное отношение $H_2 : O_2 > 2 : 1$. При электролизе образуется также H_2O_2 (как полагает автор, из радикалов HO_2). Выход по току газов падает с ростом f, продолжительности электролиза и конц-ии электролита и растет с увеличением плотности тока и т-ры. Полученные результаты истолкованы с точки зрения рекомбинационной теории. Г. Т.

64615. **Изучение влияния среды на интенсивность флуоресценции и применение флуоресцирующих индикаторов для определения полюсов при прохождении тока. Шливич, Тополац** (Огледи о дејству средине на флуоресценцију раствора и употреба флуоресцентних индикатора за одређивање полова струје. Шљивић Сретен, Тополац Живојин), Весн. Друштва матем. и физ. Нар. Реп. Србије, 1955, **7**, № 1—2, 99—102 (серб.; рез. франц.).

При прохождении тока через р-р Na_2SO_4 в присутствии β-нафтола р-р у катода начинает сильнее флуоресцировать, а р-р у анода темнеет. Этот эффект обратим и может служить для изучения влияния тока и среды на флуоресценцию, а также для определения полюсов при прохождении тока. А. Г.

64616. Ток при электролизе, вызванный движением пузырьков. Флинт (Electrolytic current flow by bubble migration. Flint O.), J. Electronics, 1955, **1**, № 3, 263—275 (англ.)

Исследованы причины нелинейной формы поляризационных кривых (ПК), получаемых в р-рах неорганич. солей в этиленгликоле (I) при электролизе с Pt-электродами. Электропроводность ϰ I при 20° мало изменяется при добавлении 10% воды. При электролизе р-ров солей, диссоциирующих в I, наблюдается выделение очень мелких пузырьков. При 55° ϰ 1%-ного р-ра $(NH_4)_3BO_3$ (II) в I слегка повышается при добавлении до 10% H_2O. При повышении т-ры от 20 до 40° ϰ возрастает, но форма ПК не меняется. При снятии ПК в р-рах II, $(NH_4)_2SO_4$ и Na_2SO_4 в прямом и обратном направлениях наблюдается гистерезис, несколько уменьшающийся при перемешивании. Таким образом, присутствие H_2O, изменение т-ры и перемешивание не влияют на форму ПК. Установлено, что выделяющиеся на электродах пузырьки газа заряжены и движутся при электролизе к противоположному полюсу, что, по мнению автора, вызывает увеличение ϰ и объясняет нелинейную форму ПК. А. Г.

64617. Электрохимия производства алюминия. Холлингсхед, Филлипс (The electrochemistry of aluminum production. Hollingshead E. A., Phillips N.W.F.), Chem. in Canada, 1956, **8**, № 1, 37—40 (англ.)

Обзор работ в области физ. свойств и состава криолито-глиноземных расплавов, а также по изучению р-ций, идущих при электролизе Al. Библ. 18 назв. Б. З.

64618. Полярография ненасыщенных жирных кислот. Асахара, Хираи (不飽和脂肪酸のポーラログラフによる研究. 淺原照三, 平井長一郎), 工業化學雜誌, Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 5, 392—395 (япон.)

Сняты полярограммы акриловой к-ты, этилакрилата, кротоновой к-ты, винилкапроата, 2-ноненовой к-ты, элеостеариновой к-ты, октадекадиеновой к-ты, соевого масла, тунгового масла, олеиновой к-ты, линолеиновой к-ты, 1-додекена, 1,3-додекадиена и т. д. в р-ре $CH_3OH—C_6H_6$ (1 : 3) на фоне $(CH_3)_4$ Br. Для первых 9 соединений отмечено наличие потенциала восстановления. Для элеостеариновой и октадекадиеновой к-ты высота волны линейно зависит от конц-ии в области конц-ий $10^{-3}—10^{-4}$ *M*.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 5003. Katsuya Inouye).

64619. Электролитическое восстановление гетероциклических соединений. 1. Полярографическое поведение лепидина. Оно, Накая (複素環狀化合物の電解還元. 第1報. レピジンのポーラログラフイー. 小野愼一, 中谷純一), 電氣化學, Дэнки кагаку, J Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 10, 547—552 (япон.; рез. англ.)

В кислых и щел. буферных р-рах лепидин (I) дает волну, высота которой пропорциональна конц-ии I и $\sqrt{h}$, где *h* — высота столба Hg. В кислых р-рах, кроме того, обнаружена аномальная волна, которая приписывается адсорбции I на Hg. $E_{1/2}$ I заметно более отрицателен, чем $E_{1/2}$ хинолина. В щел. среде в восстановлении I принимают участие 1 электрон и 1 ион H^+. С. Ж.

64620. Исследование химических реакций между азотом и водородом в тихом разряде. I. Судзуки, Такахаси. Миядзаки (無聲放電による窒素. 水素ガス反應に關する研究. 第1報. 鈴木桃太郎, 宮崎正藏, 高橋サク), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 12, 1265—1268 (япон.)

Предварительные результаты исследования образования NH_3 из N_2 и H_2 при атмосферном давлении.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 13787. Katsurai T.

64621. Разложение аммиака в тихом разряде. 4,5. Судзуки, Мияма (無聲放電によるアンモニアの分解反應に關する研究. 第4〜5報. 鈴木桃太郎, 三山創), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 12, 1253, —1256 (япон.)

4. Исследовано влияние H_2 на скорость разложения (СР) NH_3. Повышение исходного давления H_2 способствует уменьшению СР. Отмечено образование гидразина. СР стремится к постоянному значению.

5. Ar влияет на СР аналогично N_2. С увеличением кол-ва Ar СР возрастает. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 12505.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 13787. Katsurai T.

64622. Исследование разложения аммиака в тихом разряде. 2, 3. Миядзаки, Такахаси (無聲放電によるアンモニアガス の分解反應に關する研究. 第2報. 宮崎正藏, 高橋サク), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 11, 1149—1151; 1955, **76**, № 4, 383—388 (япон.)

2. Подтверждено, что газообразный H_2, образующийся при разложении NH_3, способствует уменьшению скорости разложения NH_3.

3. Исследовано разложение NH_3 в тихом разряде при давл. 5—15 *мм* рт. ст. Обсужден механизм разложения NH_3. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 9485.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 15, 10096; № 22, 15451. Katsurai T.

64623. Исследование образования HCN при электрическом разряде. Судзуки, Миядзаки, Такахаси (放電による青酸ガスの生成に關する研究. 第1報. 鈴木桃太郎, 宮崎正藏, 高橋サク), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 5, 513—516 (япон.)

Исследован процесс образования HCN при высокочастотном электрич. разряде (40 *Мгц*) в CH_4 и N_2. Обсужден возможный механизм р-ции.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 22, 15566. Katsurai T.

64624 Д. I. Полярографическое поведение органических соединений в безводной метансульфоновой кислоте. II. Полярографическое поведение органических соединений в безводном диметилформамиде. Берки (I. The polarographic behavior of organic compounds in anhydrous methanesulfonic acid. II. The polarographic behavior of organic compounds in anhydrous dimethylformamide. Berkey Reynold Andrew. Doct. diss., State Univ. Iowa, 1955), Dissert Abstrs, 1955, **15**, № 6, 973 (англ.)

См. также: Электроосаждение металлов 64641, 65650—65653, 65655—65658, 65675—65678. Коррозия 65644, 65646, 65671, 65673, 67251, 67256, 67264, 67269—67271, 67277, 67301, 67304, 67309, 67310, 67315, 67317. Полярография 64193, 64783, 65177, 65182, 65277, 65280, 65285, 65313, 65339, 65381, 65396, 65468, 65469, 65514, 66051, 66084, 67446; 18739Бх. Хим. источники тока 65664. Электропроводность 64330, 64374, 64450, 64579, 64582, 64604, 64700, 64769, 65155. Методика электрохим. измерений 65211, 65223, 65331, 65448, 67436, 67437. Газовая электрохимия 64491. Др. вопр. 64418, 64568, 64570, 64571, 64578, 65207, 65452, 65464—65467, 65662, 65663, 65667, 65669, 65670.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

64625. Свойства жидких пленок и образование соединений в системе лаурилсульфат натрия—лауриловый спирт—вода. Вильсон (Film properties and com-

XUM

pound formation in the sodium lauryl sulfate-lauryl alcohol-water system. W i l s o n A b r a h a m), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1955, **6**, № 5, 392—398 (англ.)

Для оценки пенообразующих свойств поверхностно-активных в-в разработана простая методика исследования жидких пленок, образующихся на проволочной рамке при извлечении ее из р-ров. Измерения сводятся к определению т-ры (T), при которой внезапно и резко увеличивается скорость вытекания из пленки жидкости, что обнаруживается визуальными наблюдениями за возникновением в пленке по мере ее утоньшения интерференционных полос и «черного пятна», а затем ее разрушения. Исследованы свойства р-ра смеси Na-лаурилсульфат (I)+лауриловый спирт (II), образующего медленно утоньшающиеся пленки, и показано, что T повышается с увеличением относительного содержания в смеси спирта. При этом установлено, что на кривых, характеризующих состав смесей, имеющих одну и ту же T, появляется резкий скачок при крит. конц-ии мицеллобразования I вследствие солюбилизации II. Из исследованной системы выделены в виде кристаллич. осадков два молекулярных соединения с молярными соотношениями I : II, равными 1 : 1 и 2 : 1. Дано молекулярное истолкование наблюдаемых явлений. А. Т.

64626. Об электрокапиллярном эффекте понижения твердости и внешнего трения металлов. В е н с т р е м Е. К., Л и х т м а н В. И., Р е б и н д е р П. А., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 1, 105—107

Маятниковым методом сняты электрокапиллярные кривые понижения твердости свинца в условиях поверхностного деформирования (разрушения) металла (*А*) и в условиях граничного трения (Б), когда такое деформирование отсутствует. Показано, что обе кривые имеют аналогичный вид, но обращены по отношению одна к другой, так что максимум кривой А отвечает тому же значению потенциала нулевого заряда, что и минимум кривой *Б*. При этом оказалось, что ход кривой *Б* воспроизводит результаты Бокриса и Перри—Джонса (РЖХим, 1954, 25036), полученные ими при исследовании электрокапиллярного эффекта на Cu, Ni, Cd и Pb. Это позволило авторам истолковать эти результаты, рассматривая их в связи с влиянием поляризации на обычное смазочное действие при трении между металлич. поверхностями, не сопровождающемся поверхностным диспергированием. А. Т.

64627. Гигроскопичность поливинилового спирта при высокой влажности. Я н о (ポリビニルアルコールの高濕度における吸濕性に關する研究. 矢野泰), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 6, 668—672 (япон.)

С помощью весов с кварцевой спиралью исследована гигроскопичность поливинилового спирта и его ацеталя при 30° и относительной влажности 10—98%. Обсуждается зависимость между скоростью адсорбции и относительной влажностью.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 5, 3037. T. Katsurai

64628. Свойства и природа адсорбирующих углей. К и п л и н г (The properties and nature of adsorbent carbons. K i p l i n g J. J.), Quart. Revs. London, Chem. Soc., 1956, **10**, № 1, 1—26 (англ.)

Обзор. Библ. 190 назв. В. А.

64629. Диэлектрические свойства адсорбированных веществ в монослое. 3. Диэлектрическая поляризация этанола, адсорбированного на алюмогеле. С и м и д з у (單分子層における吸着物質の透電的性質. 第3報. 酸化アルミニウムゲルに吸着したエタノールの透電分極について. 淸水三千江), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 9, 1030—1034 (япон.)

Определены равновесные значения давления и диэлектрич. поляризации этанола, адсорбированного на алюмогеле, при различных т-рах от комнатной до 110°. На основании полученных результатов обсуждается механизм адсорбции. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 50409.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 5, 3034. T. Katsurai

64630. О сорбции некоторых поверхностноактивных красителей сульфидами в процессе их старения. Р у д н е в Н. А., Г у с е в а Л. И., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 1, 44—54

Изучена кинетика сорбции красителя нейтрального красного (I) сульфидами. По зависимости сорбционной активности от времени старения сульфиды делятся на 3 группы: 1) на HgS, Bi_2S_3, Sb_2S_3 и SnS_2 сорбция I возрастает; 2) на CuS и Ag_2S уменьшается; 3) на CdS, As_2S_3 и PbS — не изменяется при старении. Присутствие I не влияет на ход старения сульфида: кол-во I, адсорбированное на HgS, CuS и As_2S_3, не зависит от порядка прибавления красителя и сероводорода к р-ру. Изменение сорбции при старении, повидимому, связано с агрегацией и дезагрегацией частиц осадка. Среднее кол-во адсорбированного I составляет 300 *мг* на 1 *г* сульфида. Принимая, что при адсорбции образуется мономолекулярный слой, а площадь, занимаемая молекулой I, равна 100 А, авторы рассчитывают уд. поверхность сульфидов: 600 *м²/г*. Изотерма сорбции I на CdS в широком интервале конц-ий c выражается ур-нием $\Gamma = 2{,}3c$, что, по мнению авторов, указывает на процесс растворения коллоидно-диспергированного красителя в геле сульфида. Гели Ag_2S, SnS_2, CuS, As_2S_3 и Sb_2S_3 изучены электронномикроскопич. методом и показано, что они имеют пористое, ячеистое строение. Более плотной структурой обладает Ag_2S. PbS и CdS имеют кристаллич. строение. Большая сорбция I сульфидами объясняется взаимодействием положительного заряда I и отрицательного заряда сульфидов. И. С.

64631. Магнетохимия адсорбции ионов редкоземельных элементов на силикагеле. Ф р е н ч, Г о в а р д (Magnetochemistry of adsorption of rare earth ions on silica gel. F r e n c h C. M., H o w a r d J. P.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 1, 102—106 (англ.)

Измерена магнитная восприимчивость (χ_m) образцов силикагеля, адсорбционно насыщенных катионами Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}. Подтверждена аддитивность значений χ_m для адсорбированных ионов. Установлено близкое совпадение найденных значений магнитного момента с данными других авторов для твердых солей и водн. р-ров и с величинами, вычисленными теоретически. Делается вывод, что адсорбция катионов на силикагеле происходит по механизму ионного обмена с фиксированными H^+-ионами сорбента. В. А.

64632. Определение удельной поверхности саж по адсорбции мыла. М а р о н, Б о б а л е к, Ф о С ю - м и н (Determination of surface areas of carbon blacks by soap adsorption. M a r o n S a m u e l H., B o b a l e k E d w a r d G., F o k S h i u - M i n g), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 1, 21—33 (англ.)

Метод основан на кондуктометрич. титровании водн. дисперсий сажи (С) р-рами лаурата и миристата Na (РЖХим, 1955, 20940, 28684). Сравнение вычисленной по адсорбции мыла уд. поверхности s 11 образцов С с s, вычисленной по адсорбции на них N_2, показало согласие обоих методов (50 *м²/г*), если площади на молекулу лаурата Na приписать значение 23,2, а миристата Na 35,2 А². Для самых тонкодисперсных образцов С метод адсорбции N_2 дает более высокие значения. Это различие приписывается влиянию поверхностной неупорядоченности и характеризуется величиной фактора f— отношения площадей, определенных по адсорбции N_2 и мыла. f варьирует, в зависимости от степени дисперс-

XUM

ности C, от 1 до ~2. Для оценки C как усилителя резиновых смесей более пригоден метод определения *s* по адсорбции мыла, нежели N_2, так как молекулы последнего слишком малы, чтобы служить эталоном при исследовании процессов адсорбции макромолекул каучука, и результаты могут быть недостаточно достоверны. В. А.

64633. Хроматографическое ионообменное разделение. Баддор, Хоторн (Chromatographic separation by ion exchange. Baddour R. F., Hawthorn R. D.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2517—2520 (англ.)

Из теории ионообменной хроматографии (РЖХим, 1955, 39855) следует, что наилучшее разделение двух компонентов достигается в том случае, если их хроматографич. полосы обращены друг к другу своими острыми фронтами, т. е. если вытеснение обоих компонентов производится ионом, сорбционная избирательность которого средняя между избирательностями разделяемых ионов. Опытами на катионите дауэкс-50, на примере разделения H^+ и K^+ с использованием Na^+ в качестве вытеснителя, это положение полностью подтверждается. На основе опытных данных и упомянутой теории, произведен детальный анализ степени взаимного перекрытия полос при различных условиях ведения опыта: хотя уменьшение ширины полосы способствует разделению, однако чем полнее разделение, тем ниже в указанных условиях максимумы полос, а следовательно, тем больше загрязнение компонентов вытесняющим ионом; такое же влияние оказывает увеличение длины хроматографич. колонки. В согласии с выводами предыдущей работы (РЖХим, 1956, 26525), увеличение отношения константы скорости процесса к скорости потока способствует разделению компонентов. При выборе эксперим. условий следует учитывать изменения коэфф. избирательности с изменением степени заполнения сорбционной емкости рассматриваемым ионом. В. А.

64634. Противоточный электрофорез на бумаге. I. Методика. Грубнер, Дворжак (Protiproudová elektroforesa na papíře. I. Metodika. Grubner Otto, Dvořák Jiří). Chem. listy, 1955, **49**, № 12, 1767—1772 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 556—563 (нем.; рез. русск.)

Описана методика разделения смесей в-в, отличающихся своей подвижностью в электрич. поле, путем электрофореза на бумаге, причем заряженные частицы движутся навстречу потоку электролита по наклонно расположенной бумажной полоске. Бумага прилегает к нижней плоскости стеклянной парафинированной или силиконированной пластинки. Верхнюю кювету наполняют чистым электролитом и соединяют с анодом, нижнюю кювету с разделяемой смесью соединяют с катодом и подают постоянное напряжение 1000 *в*. С включением тока начинается процесс перехода в верхнюю кювету и накопления в ней более подвижного компонента. Изменяя высоту верхней кюветы, изменяют скорость встречного потока электролита, благодаря чему задерживают менее подвижные частицы на наклонном участке бумажной полоски в местах, где влияние потока электролита уравновешивается электрич. полем. Описано влияние на эффективность разделения способа расположения бумаги, разогрева и адсорбции разделяемых в-в на бумаге. Эффективность метода проверена на примерах разделения $6 \cdot 10^{-4}$%-ного р-ра красителей: пунцового кристаллич. (ПК) и патентного синего (ПС) и 0,1%-ного р-ра аланина и фенилаланина. В первом случае за 6 дней из 8 *мг* ПК перешло в верхнюю кювету 4 *мг*, причем ПС не перемещался. Во втором случае из смеси равных кол-в обоих в-в (50 *мг*) за 6 дней отделилось 31 *мг* более подвижного в-ва — аланина. Jiři Vaněček

64635. О распределении ионов между растворами и твердой фазой. Полонский Т. М., Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1955, **34**, 25—29 (укр.)

В статических условиях, на навесках NH^+_4-формы бентонитовой глины, исследовано равновесное распределение ионов Ba^{2+}, Ca^{2+} и Mg^{2+} из смешанных р-ров с постоянной ионной силой 0,05. Показано, что обмен ионов подчиняется закону действия масс, осуществляется в эквивалентных кол-вах и удовлетворительно передается ур-нием Б. П. Никольского. В отличие от данных И. Н. Антипова-Каратаева и Г. М. Кадера (Коллоид. ж., 1947, **9**, № 2, 87) найдено, что по способности поглощения двухвалентные катионы располагаются в ряд: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$. В. А.

64636. Ионный обмен в концентрированных растворах NaCl—HCl и LiCl—HCl. Какихана, Маруити, Ямасаки (Ion exchange in concentrated solutions, NaCl—HCl and LiCl—HCl systems. Kakihana Hidetake, Maruichi Nobuo, Yamasaki Kazuo), J. Phys., Chem. 1956, **60**, № 1, 36—40 (англ.)

Статическим методом на отдельных навесках H-формы амберлита IR-120 изучено ионообменное равновесие в системах NaCl (0,5—3,00 н.) — HCl (0,00—4,06 н.) и LiCl (0,10—6,00 н.) — HCl (0,00—11,6 н.) и, косвенно, из расчета баланса кол-ва H^+ в процессе, вычислено поглощение катионитом воды. В обеих изученных системах кол-во поглощенной воды уменьшается с ростом общей конц-ии Cl^-. При расчетах равновесного распределения конц-ий учитывается кол-во ионов, поглощенных смолой «квазиобменно», т. е. при набухании полимерной сетки катионита. Для системы NaCl—HCl найдено хорошее подтверждение доннановской схемы, даже без введения коэфф. активности. Сняты кривые зависимости кажущейся константы обмена K_H^{Na} от молярной доли сорбированного Na^+ и найдено, что увеличение конц-ии соли влияет на изменения K_H^{Na} сильнее, чем увеличение конц-ии к-ты. В системе LiCl—HCl наблюдается большое квазиобменное поглощение Li^+ при высоких конц-иях, что объясняется частичной дегидратацией Li^+ в конц. р-рах. Предположение о сорбции из р-ров комплексов типа Li_2Cl^+ не подтверждается. В. А.

64637. Изучение анионного обмена. XIX. Анионообменные свойства водной окиси циркония. Краус, Филлипс (Anion exchange studies. XIX. Anion exchange properties of hydrous zirconium oxide. Kraus Kurt A., Phillips Harold O.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 249 (англ.)

Осажденная из р-ров аммиаком гидроокись Zr (**I**) неопределенного состава, химически чрезвычайно инертная, обладает анионообменивающими свойствами в кислых р-рах: заметно поглощает анионы Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} и, в меньшей степени, комплексные анионы. Высушенная при 32° **I** обладает емкостью поглощения 1,4 *моля/кг*; при прокаливании выше 300° емкость снижается. **I** является слабоосновным анионитом и при малых степенях замещения Br^- на NO_3^- (опыты с радиоиндикаторными кол-вами) коэфф. распределения Br^-, как в идеальных системах, обратно пропорционален конц-ии NO_3^-. Скорость ионообменной сорбции достаточно велика чтобы рекомендовать **I** для практич. применения в качеств анионита. В щел. р-рах (0,01—1 *M* NaOH) **I** теряет анионообменные свойства, но поглощает катионы Аналогичными свойствами обладают гидроокиси Sn (4+), Th (4+), Ti (4+), Cr (3+), Fe (3+) и Al (3+) и не обладают H_2MoO_4 и H_2WO_4. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1956, 25322. В. А.

64638 К. Хроматография. Сатаке (クロマトグラフィー-クロマトグラフ. 改訂版. 佐竹一夫. 共立出版, 244, 頁350圓, «Керицу-сюппан», 1955, 244 стр., 350 иен.) (япон.)

64639 Д. Факторы влияющие на величину краевого угла. Ван-Валкенберг (Factors that influence the magnitude of the contact angle. Van Valkenburg Jeptha Wade, Jr. Doct, diss, Univ., Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 728 (англ.)

64640 Д. Новый метод измерения поверхностных потенциалов и его применение к сорбции на твердых поверхностях. Хиллер (A new method for the measurement of surface potentials and its application to sorption on solid surfaces. Hiller Karl Heinz. Doct. diss, Northwestern Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2028—2029 (англ.)

64641 Д. Адсорбция газов на гомогенных и гетерогенных твердых поверхностях. Уинклер (The adsorption of gases on homogeneous and heterogeneous solid surfaces. Winkler Werner. Doct. diss., Rensselaer Polytechn. Inst., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2037 (англ.)

64642 Д. Жидкофазное адсорбционное равновесие в системе бензол—циклогексан—силикагель. Стюарт (Liquid phase absorption equilibria for the benzene—cyclohexane—silica gel system. Stuart Edward Bernard. Doct. diss., Univ. Pittsburgh, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, № 5, 779 (англ.)

64643 Д. Исследование адсорбции в жидкой фазе в системе бензол—н-гептан — силикагель. Хаккер (Liquid phase adsorption studies for the system benzene — n-heptane — silica gel. Hacker David Solomon. Doct. diss. Northwestern Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2140—2141 (англ.)

См. также: Адсорбция 64480, 64481; 18751Бх. Поверхн. натяжение, смачивание 65153, 65442; 18732Бх. Хроматография 65197—65206, 65286, 65297, 65371, 65378, 65379, 65382, 65473—65476; 18744—18747Бх, 18749Бх, 18750Бх, 18752—18758Бх. Ионный обмен 65272, 65274, 65301, 65374, 65524; 18748Бх. Электрофорез 65199; 18747Бх, 18759—18763Бх.

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

64644. Физическая химия гуминовых кислот. Флайг, Бейтельшпахер (Physikalische Chemie der Huminsäuren. Flaig W., Beutelspacher H.), Landbouwkund. tijdschr., 1954, **66**, № 5/6, 306—336 (нем.)

Физико-химическими методами изучены очищ. переосаждением и диализом природные гуминовые к-ты (I) из различных почв, а также модельные в-ва (II), полученные окислением гидрохинона в присутствии аммиака в щел. среде. Показано, что уд. вязкость $\eta_{(уд.)}$ р-ров I линейно растет с конц-ией, возрастает с увеличением содержания азота в I и с увеличением конц-ии HCl в р-ре. $\eta_{(уд.)}$ р-ров II, содержащих азот, сильно возрастает при переходе от 0,125 н. к 0,25 н. HCl. Приведенная вязкость $\eta_{(уд.)}/c$ I и II лежит в пределах 0,010—0,023, что указывает на шарообразную форму частиц. Признаков структурной вязкости не обнаружено. На электронных микрофотографиях препараты I и II имеют вид гроздьев шарообразных частиц диам. 60—80 А; с ростом pH дисперсность увеличивается. Измерение коэфф. диффузии также приводит к среднему диаметру частиц порядка 50 А. Методом диализа через полупроницаемые мембраны с порами 500А определен вес частиц I 5000—7000 при pH 10—12. Расчет по $\eta_{(уд.)}/c$ и весу частиц, а также электронномикроскопич. снимки показывают, что частицы I и II представляют собой не компактные шарики, а рыхлые пористые образования. Чем больше содержание азота в II, тем плотнее частицы. Методом диффракции электронов показано отсутствие какой-либо кристаллич. структуры в препаратах I. При тщательной очистке I в кислой среде наблюдается коацервация — образование агрегатов частиц с общей гидратной оболочкой. В сильнощел. среде I ведут себя как поливалентные к-ты, гидратная оболочка почти отсутствует. Определенный по скорости электрофореза ζ-потенциал I из чернозема в кислой среде лежит в пределах от —21,6 до —22,7 *мв*, а для II равен —33,3 *мв*. В щел. среде для I и II ζ=0. Ca соль I в присутствии избытка $CaCl_2$ имеет ζ от +3,1 до +4,9 *мв*. С помощью ячейки с Pt- и Hg_2Cl_2-электродами определен окислительно-восстановительный потенциал суспензий I и II. Все I и II в кислой среде обладают восстановительными свойствами; rH=17,3—23,0; в щел. среде rH=19,2—29,5. И. С.

64645. О движении малых частиц в потенциальном поле потока. Робинсон (On the motion of small particles in a potential field of flow. Robinson Abraham), Communs Pure and Appl. Math., 1956, **9**, № 1, 69—84 (англ.)

Дан строгий математич. анализ движения малых частиц, взвешенных в движущейся жидкой или газообразной среде. Принимается, что ур-ние движения частицы дается законом Стокса или (в более общем плане) что жидкость увлекает частицу с силой, пропорциональной векторной разности скоростей частицы и жидкости. Вместо траектории некоторой индивидуальной частицы рассматривается виртуальное поле потока, которое было бы создано непрерывным распределением малых частиц заданного размера, движущихся в соответствии с законом Стокса. Выводится ряд общих свойств этого виртуального поля, включая дополнение к теореме Кельвина о циркуляции. Рассмотрено течение при наличии препятствий различных профилей и выведена ф-ла для расчета полной массы частиц, оседающих на этих препятствиях. Приведены примеры конкретных расчетов применительно к проблеме обледенения. В заключение учитывается поле земного тяготения; показано, что обусловленное им поле скоростей и рассматриваемое собственно гидродинамич. поле аддитивны. С. Ф.

64646. Об активности противоионов в коллоидных растворах. Добри (Über die Aktivität der Gegenionen in kolloiden Lösungen. Dobry A.), Kolloid-Z., 1956, **146**, № 1-3, 59—65 (нем.)

Описано электрометрич. определение коэфф. активности *f* противоионов в золях гидроокиси железа, гидроокиси тория, р-рах Ag-солей карбометилцеллюлозы, полиакриловой к-ты, сополимеров акриловой к-ты и акриламида, малеиновой к-ты и акриламида. Показано, что *f* растет при разбавлении, стремясь к единице. Для всех р-ров соблюдается ур-ние $f = (1 + Kc^{1/2})^{-1}$, где *c* — конц-ия противоиона, *K* — постоянная. Активность противоиона зависит от расстояния между соседними ионизированными группами в цепи. Для Ag-солей сополимеров акриловой к-ты и акриламида $K = 0{,}063\,\rho^{3/2}$, где ρ — содержание карбоксильных групп в сополимере. См. также РЖХим, 1956, 12580. И. С.

64647. Электрофоретическое исследование коллоидных частиц катионитов. Крамер, Фрейзе (Elektrophoretische Untersuchungen an kolloiden Kationenaustauscherteilchen. Kramer E., Freise V.), Z. phys. Chem. (BDR), 1956, **7**, № 1-2, 40—57 (нем.)

Суспензии измельченных до колл. размеров ионитов могут служить удобной моделью для исследования электрокинетич. поведения белков, с которыми их сближает ряд свойств (набухаемость, свойства полиэлектролитов и т. п.), и в то же время имеется возможность детального изучения механизма происходящих процессов на макроскопич. образцах, напр. на мембранах. Исследование производилось с суспензиями сульфофенолформальдегидного катионита, измельченного до частиц размера $\sim 0,1\ \mu$, с конц-ией фиксированных ионов в разных образцах от 0,31 до 1,00 моль на 1 *л* набухшего полимера. Порог флоккуляции частиц под действием электролитов подчиняется правилу постоянства коэфф. активности Оствальда. В капиллярной кювете под микроскопом исследована электрофоретич. подвижность частиц в р-рах $AlCl_3$, $BaCl_2$ и $NaCl$. Найдена линейная зависимость между идеальным доннановским потенциалом и подвижностью. ζ-потенциал, определенный по Овербеку (Overbeek J. Th. G., Kolloid-Beih. 1943, **54**, 287), отличается от доннановского на ~ 60 *мв*. Толщина увлекаемого частицами слоя жидкости не превышает 100—200 А. В. А.

64648. Диэлектрические постоянные золей металлов. Куриленко О. Д., Натансон Э. М., Барашенков Г. Б., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, вып. 15, 240—242

На диэлькометре методом биений измерена диэлектрич. проницаемость ε органозолей металлов. Изучены золи W в бензоле, полученные флотационным методом (Натансон Э. М., Докл. АН СССР, 1949, вып. 64, 831) и содержащие 0,05% хинина и 0,3% каучука или этилцеллюлозы, а также органозоли Hg в вазелиновом масле, стабилизированные добавлением 5% ланолина. Во всех случаях экспериментально определенная величина ε золя выше, чем рассчитанная по ур-ниям Клаузиуса—Мосотти и Винера. Увеличение ε объясняется процессами на поверхности раздела, адсорбцией молекул стабилизатора-высокополимера на колл. частицах металла. И. С.

64649. Диспергирующее действие поверхностноактивных веществ. 1. Коагуляция и диспергирование положительных коллоидов поверхностноактивными веществами. Мэгуро, Кондо (界面活性剤の分散作用について.第1報. 陽性ゾルの界面活性剤による凝結ならびに分散について. 目黒謙次郎, 近藤保), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 6, 642—645 (япон.)

Изучено влияние добавок поверхностноактивных в-в (ПАВ) (октилсульфат Na, додецилсульфат Na, бромид додецилпиридиния и полиоксиэтиленовый эфир додецилового спирта) на положительно заряженный золь $Fe(OH)_3$. Добавки малых кол-в ПАВ вызывают коагуляцию, а больших — диспергирование.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 5, 3035. T. Katsurai

64650. Функции рассеяния для сферических частиц с показателем преломления 1,46—4,30*i*. Керкер (Scattering functions for spherical particles of refractive index of 1,46—4,30 *i*. Kerker Milton), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 12, 1031—1083 (англ.)

В целях интерпретации опытов по рассеянию света аэрозолями ртути были рассчитаны дополнительные функции рассеяния теории Ми, i_1 и i_2, для комплексного показателя преломления $m = a + bi = 1,46-4,30i$. Расчет произведен для углов рассеяния γ от 30 до 150° с 10°-ными интервалами и для 23 значений $\alpha = (2\pi r)/\lambda$ от 0,2 до 5,0; часть результатов представлена таблицей для $\gamma = 30, 40$ и 50° и $\alpha = 0,20$; 0,40 и 0,50. Кроме того, приведена таблица доступных функций теории Ми по различным литературным источникам. С. Ф.

64651. Исследование взаимодействия молекул красителя и высокомолекулярных веществ. 3. Влияние добавки поливинилсульфата калия на спектр поглощения водного раствора пиронина. Матага, Кондзуми (色素と高分子物質との相互作用の研究.第3報.ピロニンG水溶液の吸收スペクトルに對するポリビニル硫酸カリの作用. 又賀昇, 小泉正夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 3, 269—271 (япон.)

Исследован спектр поглощения системы поливинилсульфат калия — пиронин G. Найдено, что изменение состояния агрегации молекул красителя имеет важное значение для изменения спектра поглощения. Подтверждено, что метахромазия является следствием адсорбции на поливинилсульфате.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 10, 5647. Masaji Kubo

64652. Теплоты образования мицелл. Хатчинсон, Уинслоу (Heats of micelle formation. Hutchinson Eric, Winslow Lorraine), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 122 (англ.)

Произведены калориметрич. определения теплот образования мицелл *Q* децилсульфата Na (I) в водн. 0,1 *M* р-ре NaCl и лаурата K (II) в чистой воде. Результаты представлены в виде кривой зависимости интегральной теплоты растворения от молярной конц-ии растворенного в-ва (I или II). В обоих случаях имеет место разрыв кривой: для I в области конц-ий 0,010—0,011 *M*, для II — в области 0,019—0,020 *M*. Полагая, что разрыв кривой обусловлен *Q*, авторы нашли ее значение равным для I $-0,288 \pm 0,047$ *ккал/моль*, а для II $-0,088 \pm 0,002$ *ккал/моль*. Найденная для I *Q* мало отличается от *Q* в чистой воде (−0,21 *ккал/моль*), что, по мнению авторов, подтверждает рыхлое строение мицелл I в изученном интервале конц-ий. Найденное для *Q* II значение авторы считают заниженным вследствие образования лауриновой к-ты при гидролизе II. И. Г.

64653. Старение и «ретроградация» растворов крахмала. Сообщение I. Ульман (Das Altern und die «Retrogradation» von Stärkelösungen. 1. Mitt. Ulmann M.), Kolloid-Z., 1955, **140**, № 1, 32—41 (нем.)

Изучены процессы, происходящие при старении 1%-ного р-ра картофельного крахмала (I). После 5-минутной клейстеризации р-ры I, консервированные следами толуола, оставляли при комнатной т-ре в закрытых склянках на срок до 140 суток. Через 10 суток наблюдается помутнение р-ров, через 30—40 суток начинает выпадать осадок. Каждые 10 суток пробы р-ра и осадка исследовали методом хроматографии на кислотно-основной колонке Al_2O_3. Показано, что при старении происходят колл.-хим. и хим. изменения I. В р-ре образуются агрегаты молекул амилозы, которые постепенно оседают и выпадают в осадок, состоящий из несколько измененной амилозы с небольшой примесью амилопектина. Амилопектин в р-ре постепенно дезагрегируется и, в отличие от нативного в-ва, начинает адсорбироваться не на кислом, а на основном Al_2O_3. В разбавленных, напр. 0,1%-ных, р-рах I старение идет быстрее: через 210 суток амилоза и амилопектин через декстрины превращаются в соединения, не дающие окраски с J. Быстрое старение 0,1—3,0%-ных р-ров I при их вымораживании идет другим путем, чем при комнатной т-ре: выпадающий осадок состоит в основном из амилопектина. Автор отмечает, что изучение старения I по цвету комплексов с J не позволяет проследить ход процесса. Термин «ретроградация» р-ров I, как не соответствующий природе происходящих при старении явлений, должен быть отвергнут. И. С.

64654. Влияние буфера и электролита на диффузию кислого красителя в желатине. Понтиус, Каплан, Хасни (The effect of buffer and electrolyte

XUM

on the diffusion of an acid dye in gelatin. Pontius R. B., Kaplan M. L., Husney R. M.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 9—12 (англ.)

Описанным ранее (РЖХим, 1955, 30250) методом измерена диффузия кислого красителя ализаринового яркорозового B (I) в желатину при pH 4,0 из р-ра в воде, ацетатно-цитратном буфере, том же буфере + NaCl и фталатном буфере. Показано, что форма кривых диффузии зависит от состава р-ра. Конц-ия I на поверхности желатины растет со временем, что затрудняет расчет коэфф. диффузии. Конц-ия I в набухшей желатине в 22 раза выше, чем в р-ре, а в высушенной — в 180 раз выше. Обсуждается механизм крашения желатины с учетом доннановского равновесия на поверхности раздела желатина/р-р и адсорбции I белком. И. С.

64655. Влияние поверхностноактивных веществ на движение капель в жидкостях. Федосов А. И., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 1, 223—227

Уточняя разработанную А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем (Ж. физ. химии, 1947, **21**, 1183) теорию торможения движущихся в жидкой среде капелек растворенными поверхностноактивными в-вами, автор приходит к выводу, что выражение, полученное этими авторами для эффекта торможения, должно быть умножено на фактор 2,43 $[(\mu+\mu')/\pi\mu]^{1/2}>1$, где μ и μ' — вязкости соответственно среды и капельки. Н. Ф.

64656. Скорость испарения микроскопических капелек в присутствии нерастворимых монослоев. Брэдли (The rate of evaporation of micro-drops in the presence of insoluble monolayers. Bradley R. S.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 6, 571—575 (англ.)

Исходя из ранее выведенной автором (Proc. Roy. Soc. (London), 1949, **A198**, 226, 239) ф-лы для скорости испарения сферич. капель в атмосфере газа $-dM/dt = 4\pi aDC_0m_2[D/a\nu\alpha + a/(a+\Delta)]^{-1}$ (1) (M — масса капельки, a — ее радиус, C_0 — молярная кон-ция насыщ. пара, m_2 — мол. вес жидкости, D — коэфф. диффузии пара, Δ — средняя толщина слоя у поверхности капельки, в котором происходит кнудсеновский скачок конц-ии пара, $\nu = (kT/2\pi m_2)^{1/2}$, α — коэфф. испарения), показано, что нерастворимые монослои, весьма сильно снижающие α, могут значительно уменьшить скорость испарения мелких капелек. Для чистой поверхности воды $\alpha = 0{,}034$ и при снижении α благодаря монослою до значения $\alpha = 10^{-6}$ скорость испарения капелек с $a = 1\mu$ уменьшится согласно ф-ле (1) в $\sim 3\cdot10^4$ раз. В то же время для плоской поверхности воды, находящейся на расстоянии 10 *см* от поглощающей плоскости, скорость испарения уменьшится при нанесении монослоя лишь в $\sim 2{,}7$ раза. Н. Ф.

64657. Конденсация водяного пара и электризация облачных капель. Гойер, Хандлер (Water-vapor condensation as a cloud-droplet charging mechanism. Goyer Guy G., Handler George S.), J. Meteorol., 1955, **12**, № 6, 569—570 (англ.)

Измерены заряды капелек (К), образующихся при конденсации водяных паров на искусственно создаваемых незаряженных ядрах конденсации. Рост К происходил в стеклянном цилиндре с диам. 20 *мм* и высотой 1000 *мм*, заполненном смесью водяного пара, NH_3 и HCl. Влажный воздух вводился через основание цилиндра, NH_3 и HCl — через отверстия, расположенные друг против друга на высоте 76 *мм*. Из воздуха предварительно удалялись ионы (в поле 6000 *в/см*). Образующийся туман р-ра NH_4Cl достаточно изодисперсен для измерения величины К методом рассеяния света; отклонения от средней величины радиуса R не превышают $\pm10\%$. R можно было изменять от 0,3 до 0,8 μ в зависимости от скорости газовых потоков. Туман пропускался через конденсатор с расстоянием между обкладками 1,2 *см*; на выходе из конденсатора измерялась интенсивность рассеянного туманом света I в функции напряжения на конденсаторе. Установлено, что при росте К в атмосфере, свободной от ионов, I оставалась практически неизменной при изменении V от 0 до 10 *кв*, т. е. заряда на К не было. Заряды, обнаруживаемые на К, растущих в атмосфере с нормальной конц-ией ионов, являются следствием диффузии ионов, а не конденсации водяного пара. В. Д.

64658. О взаимодействии между основными красителями и высокомолекулярными анионами. Матага (Note on the interaction between basic dyes and high molecular anions. Mataga Noboru), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, **C4**, № 2, 189—201 (англ.)

Метахромазия в общем случае может быть связана с изменением электронного состояния красителя (К) при его взаимодействии с ионом высокомолекулярного электролита и с изменением агрегации ионов К. Рассматривая, по литературным данным, изменение спектров К в видимой и УФ-области в присутствии высокомолекулярных анионов, автор делает вывод, что, хотя агрегация К играет основную роль, она не является единственным и достаточным условием появления метахромазии. Намечаются пути дальнейших исследований в этой области и указывается на значение изучения метахромазии для выяснения деталей электронной структуры молекул К. И. С.

64659. Равновесие при ассоциации щелочных солей кислот с неразветвленными цепями в растворах. I. Соли монокарбоновых кислот. Даниэльсон, Эквалль. II. Соли дикарбоновых кислот. Даниэльсон (Association equilibria in solutions of alkali salts of straight chain acids. I. Salts of monocarboxylic acids. Danielsson Ingvar, Ekwall Per. II. Salts of dicarboxylic acids [в подлиннике ошибочно напечатано «monocarboxylic acids»]. Danielsson Ingvar), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 10, 1661—1670; 1671—1673 (англ.)

I. На основе эксперим. данных по солюбилизации *n*-ксилола и представления об обратимости процесса мицеллообразования в р-рах мыл определено число длинноцепочечных ионов и противоионов в мицеллах щел. солей гомологич. ряда монокарбоновых кислот, а также энергия процесса мицеллообразования (Q). Показано, что для ряда калиевых солей этих к-т $Q = -620n + 3680$ *кал/моль*, где n — число метиленовых групп в углеводородной цепи молекулы. Выведенные авторами ур-ния позволяют рассчитывать значения крит. конц-ии мицелообразования $c_{кр}$, которые для этих к-т оказались в удовлетворительном согласии с экспериментально найденными другими исследователями.

II. Для энергии мицеллообразования в р-рах α, ω-алкилдикарбоновых кислот выведено выражение $Q = -620n + 7360$ *кал/моль* и рассчитана $c_{кр}$ для случаев $n = 11, 14$ и 16. Согласия с эксперим. значениями $c_{кр}$ несколько хуже, чем для монокарбоновых к-т. А. Т.

64660. Эффективная электризация капелек естественных облаков у земной поверхности. Уэбб, Ганн (The net electrification of natural cloud droplets at the earth's surface. Webb Willis L., Gunn Ross), J. Meteorol., 1955, **12**, № 3, 211—214 (англ.) См. РЖФиз, 1956, 21352.

64661. Зарядка аэрозолей диффундирующими ионами. Фукс Н., Лисовский П. (The charging of aerosols by ionic diffusion. Fuchs N., Lissowski P.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 1, 107—108 (англ.)

Замечания к работе, опубликованной ранее (РЖХим, 1956, 3612). Н. Ф.

64662. Ответ на письмо в редакцию Н. Фукса и П. Лисовского. Ганн (Reply to letter to the editor by N. Fuchs and P. Lissowski. Gunn Ross), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 1, 108—109 (англ.)

См. пред. реф.

64663. К вопросу об образовании ячеистой структуры в слое тумана или дыма. Ляпидевский В. К. Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 2, 399—400

В диффузионно-конденсационной камере исследовано образование ячеистой структуры (ЯС) в туманах из этилового спирта. Установлено, что ни конвекционные токи, ни градиент т-ры в камере не являются непосредственной причиной возникновения ЯС. При уменьшении общего давления p в камере размер ячеек возрастает, а время их образования уменьшается. При p порядка нескольких *мм* рт. ст. ЯС в тумане не образуется.

Н. Ф.

64664 К. Некоторые наиболее интересные главы коллоидной химии. Сёке (A kolloidkémia néhány fontosabb fejezete. Szőke Sándorné. Budapest, 1955, 80 l., 16 Ft.) (венг.)

64665 Д. К вопросу о природе дисперсных систем, образующихся при электролизе водных растворов солей некоторых металлов. Рождественская Л. А. Автореф. дисс. канд. хим. н. Казанск. хим.-технол. ин-т, Казань, 1956

См. также: Структурно-механич. св-ва 65443—65445, 65525, 65137—65141, 65152. Полиэлектролиты 65154, 65155. Р-ры макромолекулярных в-в 65129, 65133, 65136. Оптич. св-ва 65137, 65477. Аэрозоли 65471, 65477, 65478

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

64666. Химия германия. XXII. О получении металлического германия в трубке для закаливания. Шварц, Баронецкий (Beiträge zur chemie des Germaniums. XXII. (Überdie Herstellung metallischen Germaniums im Abschreckrohr. Schwarz Robert, Baronetzky Egon), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282**, № 1—6, 280—285 (нем.)

Дважды перегнанный над Na_2CO_3 и $CaCl_2$ и не содержащий мышьяка $GeCl_4$ переводят в монохлорид $(GeCl)_x$, пропуская смесь паров $GeCl_4$ и H_2 через кварцевую трубку для закаливания, по оси которой проходит нагретый до 1050° силитовый стержень. Через 5 час. на охлаждаемых снаружи водой стенках трубки скапливается значительный осадок $(GeCl)_x$. Затем прекращают охлаждение стенок и при т-ре стержня 650° производят в течение 8 мин. разложение и, частично, восстановление $(GeCl)_x$ в токе H_2. На стенках образуется рыхлый осадок металлич. Ge, легко отстающий при постукивании. Для удаления следов $GeCl_4$ и $(GeCl)_x$ препарат выдерживают 30 мин. в вакууме при 520°. Полученный Ge весьма чист — аналитически примеси не обнаруживаются. Высокая степень очистки подтверждается также малой уд. электропроводностью ($10^{-0,4}$—$10^{-0,8}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при комнатной т-ре). Часть XXI, РЖХим, 1955, 16132.

И. С.

64667. О мелкокристаллическом кремнии. Немечек (Über ein feinkristallines Silicium. Nemetschek Th.), Z. Naturforsch., 1956, **11b** № 3, 148—150 (нем.)

При нагревании SiO в лодочке из Al_2O_3 в токе N_2 до 1600—1700° образуется серо-зеленый остаток в виде пористой массы или сплавленных капель. Состав остатка: 19% Si и 81% SiO_2. После удаления SiO_2 обработкой HF остается Si в виде круглых пластинок диам. 300—2000А и толщиной 100А и менее. Рентгенограммы и электронограммы остатка характерны для кристаллич. структуры Si типа алмаза. Полученный мелкокристаллич. Si не реагирует с водой и с чистым O_2 при комнатной т-ре; при нагревании в течение 20 мин. при 10^{-4} *мм* рт. ст. до 700° электронограмма не меняется; при 980° Si испаряется. Образование Si из SiO, повидимому, объясняется диспропорционированием по р-ции $2SiO \rightarrow Si + SiO_2$.

И. С.

64668. Чистый кремний. Вартенберг (Reines Silicium. Wartenberg H., von.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1—6, 372—376 (нем.)

Приближенные термодинамич. расчеты приводят к выводу, что пропускание пара $SiCl_4$ над расплавленным кремнием должно очищать последний от примесей Al, Cu и Fe, улетучивающихся в виде хлоридов, но не от примесей B. Опытно подтверждено, что при пропускании Ar, содержащего Cl_2, над расплавленным в кварцевой пробирке кремнием, содержащим Al (т-ра печи у дна пробирки 1470°), в течение 1—3 час. содержание примесей падает до 0,01%; потеря Si близка к 5%. Однако в кремнии остается 0,03—0,25% SiO_2, возможно, являющегося продуктом диспропорционирования SiO, образующегося из Si и SiO_2 и растворяющегося в расплавленном Si. Т-ра плавления чистого Si 1423°.

И. Р.

64669. Получение кремния высокой чистоты. Каменский (Otrzymywanie krzemu o wysokiej czystości. Kamieński Aleksy), Elektronika, 1955, **1**, № 1—2, 11—19 (польск.)

Усовершенствован метод хим. очистки технич. кремния (Tucker A., J. Iron. Steel Inst. (London), 1927, 115 s., 412). 300 *г* измельченного образца смачивают водой, кипятят 1 час с 300 *мл* HCl (1 : 10), промывают горячей водой до pH 7, кипятят 3 часа с 200 *мл* царской водки, оставляют на сутки, кипятят 1 час, разбавляют водой до 1 *л*, кипятят 2 часа, промывают, высушивают; 50 *г* полученного Si смачивают водой, добавляют 40 *мл* H_2SO_4 (d=1,84) и 30 *мл* 40%-ной HF, нагревают 4 часа, добавляют повторно те же кол-ва к-т, нагревают до появления SO_3, промывают, выдерживают 12 час. со 100 *мл* HF, добавляют 50 *мл* H_2SO_4 (d=1,84), нагревают до появления SO_3, промывают и обрабатывают царской водкой, как описано выше. Чистота полученного Si 99,5% (данные спектрального анализа). Очищенный Si переплавляют в электровакуумной печи (1410—1440°, время нагревания 3 часа, остывание 2 часа) без добавок либо с добавками 0,003% B или 0,003% B + 0,02% Be, получая образцы с уд. сопротивлением соответственно 0,6; 0,06 и 0,06 *ом. см*. Приведены характеристики диодов, выполненных из очищенного Si.

Т. А.

64670. Новая модификация моноокиси бора. Уортик, Апл (A new modification of boron monoxide. Wartik Thomas, Apple Eugene F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6400—6401 (англ.)

При действии водяного пара на B_2Cl_4 количественно образуется белый микрокристаллич. порошок к-ты $B_2(OH)_4$, начинающий терять воду по ур-нию: $B_2(OH)_4 \rightarrow 2BO + 2H_2O$ в вакууме при 90° и полностью обезвоживающийся в течение 4 час. при 220°. Полученный белый BO (I) растворим в воде и метаноле в отличие от коричне-

вой формы BO (II) (Ray R. C., Sinbe P. C., J. Chem. Soc., 1941, **742**; Zintl E. и др., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1940, **245, 8**). I не изменяется до 500°; в вакууме при 650° превращается в светлокоричневый **II**. Неполностью дегидратированный I ($BO \cdot 0,1\ H_2O$), нагретый в вакууме до 400°, превращается в II, выделяя H_2 и следы H_3BO_3. Длительное выдерживание на воздухе не меняет цвета и восстановительных свойств I и II. Предположено, что твердые II и I являются полимерами со строением соответственно

$$\begin{array}{c} -B-O-B-O-B- \\ | \quad\quad | \quad\quad | \\ -B-O-B-O-B- \end{array} \quad \text{и} \quad >B-B\langle{}^{O}_{O}\rangle B-B<$$

И. Р.

64671. Молярная рефракция двуокиси углерода и ее зависимость от плотности при хранении в стальных резервуарах. Коффин, Беннетт (Molar refraction of carbon dioxide and its dependence on density when stored in steel containers. Coffin Victor H., Bennett Clarence E.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 98—103 (англ.)

В результате многочисленных измерений $MR_D\ CO_2$ установлено, что для свежеприготовленного газа MR_D не зависит от плотности (до 0,06 *г/см³*), как и должно быть для неполярного в-ва. При хранении в стальных баллонах в течение года и более наблюдались изменения MR_D в зависимости от плотности, связанные с р-цией образования небольших кол-в CO. Для свежеприготовленного CO_2 $MR_D = 6{,}45$, $n_D = 1{,}000448 \pm 0{,}000001$. Кол-во CO в CO_2, определенное пропусканием газа, хранившегося в стальном баллоне 3 года, через горячую CuO, составило 1 : 8000 по весу. Е. П.

64672. Субгидрид кремния $(SiH)_n$. Шотт, Германн, Хиршман (Siliciumsubhydrid $(SiH)_n$. Schott G., Herrmann W., Hirschmann E.), Angew. Chemie, 1956, **68**, № 6, 213 (нем.)

$(SiH)_n$ (I) получен р-цией в эфирном р-ре: $nSiHBr_3 + 1{,}5\ n\ Mg \rightarrow 1{,}5\ n\ MgBr_2 + I$; растворимый в эфире $MgBr_2$ легко отделяется от I, но все же в продукте содержится Br. Соединение I является интенсивно желтым, твердым, но хрупким в-вом, медленно окисляющимся в сухом воздухе и быстро — во влажном. I относительно устойчив в воде, но бурно разлагается р-ром щелочи: $I + 2n\ H_2O \rightarrow nSiO_2 + 2{,}5\ n\ H_2$. Вероятно, I является полимером, образующим пространственную сетку. И. Р.

64673. О напоминающей слюду форме оксигидрида кремния. $[HSiO_{1,5}]_x$. Виберг, Зиммлер (Über eine Glimmer-Form des Siliciumoxyhydrids $[HSiO_{1,5}]_x$. Wiberg Egon, Simmler Walter), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1-6, 401—413 (нем.)

При конденсации $HSiCl_3$ (I) в р-р H_2O в эфире ($I : H_2O = 1 : 1{,}5$; молярность I равна 0,36) и нагревании смеси до комнатной т-ры образуется прозрачный р-р; в конце испарения р-ра в высоком вакууме при —40° выпадают блестящие, прозрачные, похожие на слюду, листочки $[HSiO_{1,5}]_x$ (II). Суммарное ур-ние р-ции: $HSiCl_3 + 1{,}5\ H_2O \rightarrow HSiO_{1,5} + 3HCl$. Соединение II не растворимо в органич. р-рителях, неплавко, медленно истлевает в пламени, уд. вес II равен $1{,}51 \pm 0{,}01$. При нагревании в высоком вакууме происходит отщепление H_2, протекающее в несколько стадий по схеме: $H_6Si_6O_9 \xrightarrow{507^\circ} H_4Si_6O_9$ (III) $\xrightarrow{<700^\circ} H_2Si_6O_9$ (IV) $\xrightarrow{\sim 1000^\circ} Si_6O_9$ (V). Светложелтый III ($d = 1{,}61 \pm 0{,}01$), оранжевый IV и золотисто-желтый V сохраняют форму листочков. Принято, что гидролиз I протекает через ряд стадий конденсации гидроксохлорсиланов, в результате которой образуются плоские слои, состоящие из циклов $(SiH)_6O_6$; при пиролитич. отщеплении H_2 образуются связи Si — Si между разными слоями; конечным продуктом является $[Si_2O_3]_x$. На основании стереохимич. моделей обсуждено влияние размера алкила R на состав продуктов гидролиза алкилтрихлорсиланов $RSiCl_3$. И. Р.

64674. О трифториде ниобия. Эрлих, Плёгер, Пицка (Über Niobtrifluorid. Ehrlich Paul, Plöger Fritz, Pietzka Gerhard), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282**, № 1-6, 19—23 (нем.)

Для получения NbF_3 (I) гидрид $NbH_{0,7}$ нагревали при 200° в атмосфере H_2, затем, при пропускании $HF + H_2$ (1 : 1), т-ру медленно повышали до 560—580° (в течение 2—3 час.) и после действия смеси $HF + H_2$ в течение 5—6 час. продукт охлаждали в токе H_2. Выход темносинего I 55—60%; остальной Nb улетучивался в виде NbF_5. I устойчив на воздухе при комнатной т-ре; выше 300—400° начинается быстрое разложение I; при прокаливании I превращается в Nb_2O_5. I устойчив к действию конц. сильных к-т и к действию смеси KOH, NaOH и H_2O_2; разлагается при сплавлении с пиросульфатом или едкими щелочами. I начинает сублимироваться в вакууме (10^{-3} *мм* рт. ст.) при $\sim 570°$, не диспропорционируясь на Nb и NbF_5. I кристаллизуется по типу ReO_3, *a* 3,895 kX, ф гр. $O_h^1 - Pm3m$, $n=1$, $\rho_{(рент.)}$ 4,19, ρ 4,02; расстояния Nb — Nb = 3,895; Nb — F = 1,948 и F — F = 2,754 kX. Молярные магнитные восприимчивости I при 90 и 293° K соответственно равны $250 \cdot 10^{-6}$ и $143 \cdot 10^{-6}$; отсюда $\theta = -180°$ и $\mu_{эфф.} = 0{,}7\ \mu_B$. И. Р.

64675. О субсульфидах церия и иттрия. Флао, Гиттар (Sur les sous-sulfures de cérium et d'yttrium. Flahaut Jean, Guittard Micheline), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1318—1321 (франц.)

Субсульфид церия CeS был получен по р-ции $Ce_2O_3 + 2Ce_2S_3 + 2Al = Al_2O_3 + 6CeS$. Практически, вместо неустойчивого Ce_2O_3 берут оксалат Ce, разлагающийся при нагревании в вакууме. Спрессованную под давл. 150 *кг/см²* смесь, содержащую 5-кратный избыток Al, нагревают 4 часа при 1350° в вакууме. Затем нагревают 2 часа при 1600° в графитовой лодочке для освобождения от избытка Al и от Al_2O_3, удаляемых в виде летучей субокиси Al. CeS образует золотисто-желтые кристаллы с металлич. блеском; решетка куб. типа NaCl, *a* 5,763A; *d* 5,88. Магнитная восприимчивость $\chi_M = 2110 \cdot 10^{-6}$. CeS весьма огнеупорен: т. пл. при мгновенном нагревании 2100° с диссоциацией на Ce и Ce_3S_4. При соприкосновении с графитом при 1900° образует карбид. Впервые получен рубиновокрасный субсульфид иттрия YS нагреванием в вакууме смеси равных кол-в Y_2S_3 и Al в течение 4 час при 1350°, а затем, после прибавления Al, в течение 4 час. при 1400°. Структура YS аналогична CeS, для в-ва теоретич. состава *a* 5,466A, *d* 4,51; при избытке иттрия *a* достигает 5,495A. Для YS $\chi = 100 \cdot 10^{-6}$; т-ра плавления 2040°; при этой т-ре образуется Y_3S_4; при 1850° начинает образовываться карбид. CeS и YS электропроводны; величина χ указывает на наличие в решетке 3-зарядных ионов металлов, ионов S^{2-} и свободных электронов. Оба субсульфида растворяются в разб. (1 : 100) уксусной к-те и др. к-тах, окисляются р-рами $KMnO_4$ и J_2, медленно окисляются при нагревании на воздухе. И. С.

64676. Об оксисульфидах цериевых редких земель. Пикон, Патри (Sur les oxysulfures des terres rares cériques. Picon Marius, Patrie Madeleine), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 4, 516—518 (франц.)

Оксисульфиды La, Pr, Nd и Sm получались методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 61253). La_2O_2S светло-

ХИМ

желтого цвета; параметры гексагональной решетки *a* 4,020; *c* 6,906 А; *d* 5,77; слегка парамагнитен; т. пл. 1940 ± 20°. Pr_2O_2S черный; *a* 3,96; *c* 6,81 А. Nd_2O_2S светлосиний; *a* 3,934, *c* 6,759 А; *d* 6,22; магнитная восприимчивость $\chi = 4846 \cdot 10^{-6}$; т. пл. 1990 ± 20°. Sm_2O_2S светлокоричневый; *a* 3,884, *c* 6,673 А; *d* 6,90; $\chi = 993{,}9 \cdot 10^{-6}$; т. пл. 1980 ± 20°. Все полученные оксисульфиды растворяются в разб. минеральных к-тах, хотя и медленнее, чем соответствующие сульфиды; все, кроме Sm_2O_2S, медленно растворяются на холоду в разб. (1 : 10) уксусной к-те. Оксисульфиды La, Nd и Sm устойчивы на воздухе при нагревании до 200° в течение 15 суток, не окисляются разб. $KMnO_4$; 0,1 н. р-р иода окисляет лишь La_2O_2S. При нагревании оксисульфидов с Al в вакууме выше 1200° образуется Al_2O_3, субсульфид MS и сплав металла с Al, имеющий куб. структуру типа NaCl. И. С.

64677. О субсульфидах цериевых редких земель. Пикон, Патри (Sur les sous-sulfures des terres rares cériques. Picon Marius, Patrie Madeleine), C. r. Acad. sci., 1956, **242,** № 10, 1321—1324 (франц.)

Получены субсульфиды MS (где M = La, Pr, Nd, Sm) цериевых редких земель. Эквимолекулярную смесь порошков оксисульфида M_2O_2S и сульфида M_2S_3 спрессовывают под давлением 150 *кг/см²* с 25% порошка Al и нагревают в Al-тигле в вакууме 4 часа при 1350°. Идет р-ция $3M_2O_2S + 3M_2S_3 + 4Al = 12MS + 2Al_2O_3$. Затем нагревают 2 часа при 1600° в графитовом тигле для удаления (в виде летучей субокиси Al) избытка Al и Al_2O_3. При получении SmS нельзя повышать т-ру выше 1500°. LaS золотистого цвета; имеет, как и остальные субсульфиды, куб. решетку типа NaCl; *a* 5,788 А; *d* 5,75; молекулярная магнитная восприимчивость $\chi = 281 \cdot 10^{-6}$; т. пл. 1970°. PrS темнозолотистого цвета, *a* 5,747 А. NdS золотистого цвета; *a* 5,690 А; *d* 6,24; $\chi = 4370 \cdot 10^{-6}$; т. пл. 2140°. SmS (являющийся производным Sm^{2+}) черный, *a* 5,863 А; *d* 5,64; $\chi = 4970 \cdot 10^{-6}$; т. пл. 1940°. Субсульфиды La, Pr, Nd обладают структурой с металлич. связью и содержат ионы M^{3+}. Все субсульфиды реагируют с разб. к-тами: с HCl или CH_3COOH образуется 2 об. H_2S и 1 об H_2; с HNO_3 и конц. H_2SO_4 выпадает S. На воздухе при 200° окисляются медленно. H_2O_2 окисляет все полученные субсульфиды, а разб. $KMnO_4$ только SmS. И. С.

64678. Ортоферреаты. Шольдер, Бунзен, Цейсс (Über Orthoferrate (IV). Scholder R., Bunsen H. V., Zeiss W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283,** № 1—6, 330—337 (нем.)

Описаны детали получения Sr_2FeO_4 (I), Ba_2FeO_4 (II) и Ba_3FeO_5 (III) окислением смесей $M_3[Fe(OH)_6]$ и $M(OH)_2$, где M=Sr или Ba, и нагреванием их в токе O_2 (РЖХим, 1956, 42919). Дебаеграммы указывают на сходство структур I с Sr_2MnO_4 и II с Ba_2TiO_4. Частичное разложение I в атмосфере O_2, сопровождающееся отщеплением O_2, начинается выше 900°; незначительное разложение II происходит выше 950°. Соединения I, II и III окрашены в черный цвет, быстро разлагаются водой и разб. сильными к-тами, отщепляя O_2 и восстанавливаясь до соединений Fe(3+); III особо чувствителен к действию влаги. 83%-ная HNO_3 очень медленно действует на I; при разбавлении водой происходит мгновенная р-ция. Нагреванием смесей Fe_2O_3 и Na_2O с отношением Na : Fe=4,06—4,12 в токе тщательно осушенного O_2 при 450° в течение 1 часа получен чистый черный Na_4FeO_4 (IV), устойчивый в токе сухого O_2, по крайней мере, до 700°. IV очень гигроскопичен, в разб. щелочи он мгновенно диспропорционируется: $3Na_4FeO_4 + 5H_2O = Na_2FeO_4 + Fe_2O_3 \cdot aq + 10NaOH$. И. Р.

64679. Метаферреаты. Шольдер, Киндерфатер, Цейсс (Über Metaferrate (IV). Scholder R., Kindervater F., Zeiss W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283,** № 1-6, 338—345 (нем.)

Аморфный черный $BaFeO_3 \cdot aq$ образуется при нагревании влажного свежеприготовленного $BaFeO_4 \cdot H_2O$ с 50%-ным р-ром KOH до 90—100°. При нагревании высушенного $BaFeO_4 \cdot aq$ (~2% H_2O) в токе O_2 при 200° происходит значительное разложение с образованием Fe(3+), но выше 350° происходит вторичное окисление до Fe(4+), заканчивающееся при 750—800° образованием темносерого кристаллич. $BaFeO_3$ (I). При более высоких т-рах I частично разлагается. Окисление смесей BaO с Fe_2O_3 или $Ba(FeO_2)_2$, или смесей Fe_2O_3 и $BaCO_3$ не протекает полностью. $SrFeO_4 \cdot aq$ разлагается до $Fe_2O_3 \cdot aq$ при нагревании с 50%-ным р-ром KOH или обработке насыщ. р-ром $Sr(OH)_2$ при 20°. $SrFeO_3$ (II) получен нагреванием $SrFeO_4 \cdot aq$ в токе сухого O_2 сперва при 150—200°, затем — при 700—1000°. I и II кристаллизуются по типу перовскита. I не разлагается холодной водой в течение суток, II менее индифферентен к действию воды. Нагреванием смеси $K_2FeO_4 + 8LiOH$ при 300—320° и экстрагированием избытка LiOH метанолом при —30° (или водн. р-ром LiOH при —8°) получен черный Li_2FeO_3, быстро разлагающийся холодной водой с выделением O_2 и $Fe_2O_3 \cdot aq$. Смешением охлажденных во льду р-ров K_2FeO_4 и $AgNO_3$ получен черный рентгеноаморфный Ag_2FeO_3. Авторы предполагают, что первоначально осаждается Ag_2FeO_4, быстро превращающийся в Ag_2FeO_3. При смешении р-ров K_2FeO_4 с р-рами $Pb(CH_3COO)_2$ или $TlNO_3$ происходит выделение $Fe_2O_3 \cdot aq$ и окисление Pb(2+) и Tl(1+). И. Р.

64680. Некоторые вопросы химии полония. Бэгнал К. У. В кн.: Химия ядерного горючего. (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955), М., Госхимиздат, 1956, 505—510

Обзор. Библ. 29 назв. См. также, РЖХим, 1955, 54869, 1956, 46639. В. Ш.

64681. Окислы урана. Часть VII. Окисление двуокиси урана. Андерсон, Робертс, Харпер (The oxides of uranium. Part VII. The oxidation of uranium dioxide. Anderson J. S., Roberts L. E. J., Harper E. A.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3946—3959 (англ.)

Окисление UO_2(I) протекает по двум разным процессам: при т-рах от —130 до 50° и 130—180°; в обоих случаях кислород внедряется в решетку I. Последовательное окисление I при т-рах <30° и восстановление образующегося продукта до I не изменяют заметно поверхности образца. Свежевосстановленные образцы I со средним диаметром частиц d=0,05 μ самовозгораются в O_2 при 0°, образцы с d=0,4 μ—при 150°. При т-рах от —130 до 50° скорость р-ции незначительно возрастает с ростом давления O_2; зависимость от продолжительности р-ции (t) выражается ур-нием: $c = (1/p)\ \ln(1 + Kpt)$, где c — кол-во поглощенного кислорода, а K и p — константы; p уменьшается с ростом т-ры; K, по мнению авторов, зависит от условий в момент контакта I и O_2. Окисление твердого р-ра I и ThO_2 протекает по тому же кинетич. закону. Низкотемпературное окисление I при уд. поверхности 11 *м²/г* протекает до образования $UO_{2,16}$—$UO_{2,18}$. При нагревании до 130—180° начинается вторая р-ция окисления, скорость которой определяется диффузией. Повышение давления O_2 незначительно увеличивает скорость этой р-ции и приводит к обогащению продукта р-ции кислородом до $U_{2,38} \cdot NO_2$ окисляет I значительно быстрее, чем O_2. Часть VI, РЖХим, 1956, 57688. И. Р.

64682. Химия рутения. Флетчер Дж. М., Мартин Ф. С. В кн.: Химия ядерного горючего.

ХИМ

(Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955), М, Госхимиздат, 1956, 385—392

Обзор. Библ. 15 назв. А. Н.

64683. **Конференция по химии комплексных соединений.**—(Symposium over de chemie van complexe verbindingen georganiseerd door de Sectie voor Physische Chemie en Kolloidchemie, gehouden op 25 en 26 November 1954 te Leiden.—), Chem. weekbl., 1956, **52,** № 13, 193—246 (голл.)

Сообщение о конференции, состоявшейся 25 и 26 ноября 1954 г. в Лейдене. Ван-Аркел (Arkel A. E., van), Неорганич комплексы; Гердинг (Gerding H.), Определение строения некоторых неорганич. комплексных соединений с помощью спектроскопии комб. расс.; Герритсен (Gerritsen H. J.), Изучение комплексов методом магнитного резонанса; Груневелд (Groeneveld W. L.), Хлоро-...-ониевые и оксихлоридные комплексы; Кетелар (Ketelaar J. A. A.), Молекулярные соединения; Столпе (Stolpe C. van de), Образование комплексов с переносом заряда; Даллинга (Dallinga G.), Комплексы ароматич. нитросоединений. Устойчивость комплексов; Схёйер (Schuyer J.), Комплексы в каменном угле; Маккор (Mackor E. L.), Протонные комплексы пирена; Валс (Waals J. H. van der), Заключительное слово. В. Ш.

64684. **Комплекс трифторида бора с N_2O_4. Его состав и химические свойства. Бакман, Фьюэр, Блустейн, Вогт** (The boron trifluoride-nitrogen tetroxide complex. Its composition and chemical behavior. Bachman G. Bryant, Feuer Henry, Bluestein B. R., Vogt C. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77,** № 23, 6188—6190 (англ.)

При смешении газообразных, жидких или растворенных BF_3 и равновесной смеси $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ (I) экзотермически образуется белый аморфный твердый $BF_3 \cdot N_2O_4$ (II), не плавящийся в запаянной трубке до 300°. II сублимируется с диссоциацией на компоненты при комнатной т-ре, быстро реагирует с влагой воздуха; II не растворим во всех р-рителях, с которыми он не реагирует, в том числе и в CH_3NO_2, $C_6H_5NO_2$, N_2O_4, алифатич. углеводородах и их хлорпроизводных. II реагирует с в-вами, с которыми реагируют BF_3 или I, напр. с водой, эфирами, кетонами, органич. к-тами и их сложными эфирами, аминами и пиридином, циклогексеном, метилакрилатом и т. д. Для проведения р-ций присоединения I к ненасыщ. молекулам II не имеет преимуществ перед I. Бензол, растворенный в нитроэтане, нафталин и $C_6H_5NO_2$ нитруются II при низких т-рах; отношение между 1,5- и 1,8-динитронафталинами резко возрастает по сравнению с получаемым при нитровании кислотной смесью. II воспламеняет анилин и резорцин. Авторы приписывают II строение $(F_3B \leftarrow NO_2)^-(NO_2)^+$. И. Р.

64685. **О двойных солях лантана, церия, празеодима и неодима с нитратом трифенилбензилфосфония. Медокс Г. В.**, Ж. общ. химии, 1956, **26,** № 2, 382—384

Полученные соли имели общий состав $[(C_6H_5)_3(C_6H_5CH_2)P]_2[M(NO_3)_5]$ (I), где M=La, Ce, Pr, Nd. I готовились нагреванием спиртовых р-ров $M(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ с нитратом трифенилбензилфосфония. I для La представляет собой бесцветные кристаллы. После перекристаллизации из спирта имеют т. пл. 158,5°. I для Ce — бесцветные кристаллы в форме таблиц. Т. пл. 160,75°. I для Pr—светлозеленые кристаллы. После перекристаллизации из кипящего спирта т. пл. 162,5°. Растворимость в кипящем этаноле 2,23 вес. ч. на 1 ч. спирта. Растворим в этиловом эфире, хлороформе и углеводородах. I для Nd — кристаллы сиреневого цвета. После перекристаллизации из кипящего этанола т. пл. 164,5°. Растворимость 0,57 вес. ч. на 1 вес. ч. кипящего этанола. Легко растворим в метаноле и ацетоне. Плохо растворим в холодном изоамиловом спирте, лучше — в горячем. Практически нерастворим в этиловом эфире, хлороформе и углеводородах. При растворении в воде подвергается гидролизу. Е. Т.

64686. **Соединения графита с аммиакатами щелочных металлов. Рюдорф, Шульце, Рубиш** (Alkaliammingraphitverbindungen. Rüdorff W., Schulze E., Rubisch O.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282,** № 1—6, 232—240 (нем.)

При действии р-ров Li, Na, K, Rb или Cs в жидком NH_3 на графит при т-рах от —50 до —40° или при действии жидкого NH_3 на соединения K, Rb или Cs с графитом образуются весьма реакционноспособные соединения: синие, по составу близкие к $C_{12}M(NH_3)_2$ (I), и черные, по составу близкие к $C_{28}M(NH_3)_2$ (II), где M — щел. металл. Р-р Li в CH_3NH_2 образует с графитом соединение типа I, $C_{12}Li(CH_3NH_2)_2$ (III). Соединения, особенно типа I, быстро разлагаются на воздухе, отщепляя NH_3, энергично реагируют с водой, образуя H_2 и MOH. При хранении в атмосфере N_2 соединения K, Rb и Cs устойчивы в течение нескольких месяцев; соединения Na и Li в течение 1—2 дней образуют амиды металлов, отщепляя H_2. На основании дебаеграмм соединений сделан вывод, что при образовании соединений типа II слой M и NH_3 вклиниваются через каждые 2 слоя атомов C графита, и расстояния между слоями атомов C равны 6,6 и 3,3 кХ. В соединениях типа I слои M и NH_3 чередуются со слоями атомов C; независимость расстояний между слоями атомов C (6,6 кХ) от M указывает, что это расстояние, определяется молекулами NH_3, а M занимают пустоты между ними; действительно, замена NH_3 на CH_3NH_2 в III увеличивает расстояние между слоями C до 6,9 кХ. И. Р.

64687. **О новом комплексе окиси углерода, содержащем хлорид магния. Петер** (Über einen neuen, Magnesiumchlorid enthaltenden Kohlenoxyd-Komplex. Peter Max), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserfachmännern, 1956, **36,** № 3, 58—64 (нем.)

Изучен комплекс (I), образующийся в виде мелких кристаллов при пропускании CO в насыщ. р-р $MgCl_2$, содержащий CuCl (Deringer H., Chimia, 1947 **1,** 125). I получается также из пластинок $[CuCl \cdot CO \cdot 2H_2O]$ (II) при прибавлении к р-ру твердого $MgCl_2$; при разбавлении р-ра I превращается в II.

Хим. анализ I весьма затруднен из-за невозможности полного отделения маточного р-ра. Наиболее вероятный, по мнению автора, состав I $[CuCl.CO.2H_2O.Mg \cdot Cl_2 \cdot 4H_2O]$, на основании чего I приписано строение 2-ядерного комплекса (A). Приведены дебаеграммы I и II. Показано, что облучение ультразвуком с частотой 20 *кгц*—1,2 *Мгц* не увеличивает давления CO над I. И. С.

$$\left[\begin{array}{ccc}(H_2O)_4Mg\cdots H_2O \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ CO\cdots\cdot CuCl\,(H_2O)\end{array}\right] Cl_2 \quad A$$

64688. **Структурные аспекты гидролиза тетраэтилтитаната. Брэдли, Гейз, Уордло** (Structural aspects of the hydrolysis of titanium tetraethoxide. Bradley D. C., Gaze R., Wardlaw W.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3977—3982 (англ.)

Эбуллиометрически изучен гидролиз $Ti(OC_2H_5)_4$ (I) в кипящем разб. спирте. Зависимость числа атомов Ti на 1 «осмотич.» молекулу (*n*) от отношения H_2O: I не соответствует развитой ранее теории (Boyd, J. Polymer Sci., 1951, **7,** 591). Исходя из предположения, что в I атом Ti координирует 6 атомов O. даны предположительные структуры тримера I, $[Ti_3(OC_2H_5)_{12}]$ и $[Ti_{3(x+1)}O_{4x}(OC_2H_5)_{4(x+3)}]$, где $x = 0, 1, 2, 3$ и $n = 3(x+1)$. Выделенное ранее (РЖХим, 1956, 9855) кристаллич.

XUM

в-во соответствует $x = 1$, т. е. имеет состав $[Ti_6O_4(OC_2H_5)_{16}]$ (II); другой кристаллич. продукт $[Ti_{12}O_{12}(OC_2H_5)_{24}]$ (III) соответствует $x = 3$. Конечный продукт полимеризации $[Ti_3O_4(OC_2H_5)_4]_\infty$ нерастворим и образуется при кипячении III со спиртом, содержащим достаточное кол-во воды, нагреванием II до 200° в вакууме или нагреванием III. И. Р.

64689. О комплексных соединениях тория. I. Комплексные соединения тория с 1,3-дикетонами. Вольф, Ян (Über Komplexverbindungen des Thoriums. I. Komplexverbindungen des Thoriums mit 1,3-Diketonen. Wolf Leopold, Jahn Hans-Joachim), J. prakt. Chem. 1955, **1,** № 5—6, 257—276 (нем.)

С целью разработки непрерывного метода отделения Th от редкоземельных элементов получены внутрикомплексные соединения Th со следующими 1,3-дикетонами общей ф-лы Th(1,3-дикетон)$_4$: дибензоилметаном (т. пл. комплекса 201—202°), бензоилацетоном (216—217°), фуроилбензоилметаном (217°, разл.), анизоилбензоилметаном (242—244°, разл.), анизоилацетоном (208—210°), 2-бензоилинданоном-1 (210—214°, разл.), 2-ацетилтетралоном-1 (207—210°), 2-ацетилциклопентаноном-1 (195—206°, разл.), 2-ацетилциклогексаноном-1 (193—194°), фенацетилбензоилметаном (110°), *d*-1,3-бензоилкамфорой (196—197°), *d*-1,3-оксиметиленкамфорой (192—198°), *м*-нитробензоилбензоилметаном (222—224°, разл.), *п*-нитробензоилбензоилматаном(280—295°,разл.),*м*-броманизоилбензоилметаном (214—215°), *м*-нитроанизоилбензоилметаном (135—145°, разл.) и изучена их растворимость в органич. р-рителях. Приведены структурные ф-лы комплексов. Все полученные комплексы являются типичными неэлектролитами. Они легко растворяются в неполярных и трудно — в полярных р-рителях. Комплексы тория с дикетонами, содержащими ароматич. радикалы, труднее растворимы, чем с дикетонами с алифатич. или алициклич. радикалами. Описано получение фталоцианина Th. Е. Г.

64690. О строении родано-соединений хрома. Зель, Хаузер, Веземан (Zur Konstitution der Chrom-Rhodan-Verbindungen. Seel F., Hauser A., Wesemann D.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283,** № 1—6 351—358 (нем.)

В р-ре в жидком SO_2 легко протекает р-ция $K[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ (I)$+NOCl \rightarrow KCl + [Cr(NCS)_3(NCSNO)(NH_3)_2]$ (II). При нагревании с водой или с несольватирующими р-рителями (SO_2, CH_3NO_2), а также в сухом состоянии, II легко отщепляет NO. Первичным продуктом осторожного разложения II при т-ре $<20°$ является светлокоричневый или оранжево-красный $[Cr(NCS)_3(NH_3)_2]_2(NCS)_2$ (III), который может быть перекристаллизован из жидкого SO_2. Максимумы полос поглощения Cr (3+) в р-рах I и II в CH_3NO_2 лежат при одной частоте. Из кипящего р-ра III в CH_3NO_2 быстро отщепляется полиродан и образуются блестящие красно-фиолетовые кристаллы $[Cr(NCS)_3(NH_3)_2]_2$ (IV), растворяющиеся в холодной воде без разложения; IV при кипячении с р-ром KSCN превращается в I. Полосы поглощения Cr(3+) в р-рах IV в H_2O и CH_3NO_2 лежат при одинаковых частотах; значительное уширение полосы родана указывает на наличие двух NCS -ионов в мостике. Сопоставление УФ-спектров поглощения водн. р-ров $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, I, $[Cr(NCS)_3(OH_2)(NH_3)_2]$, $[Cr(NCS)_2En_2]^+$, $[Cr(NCS)(NH_3)_5]^{2+}$ и IV приводит авторов к выводу, что роданогруппы во всех комплексах связаны одинаковым образом. Исходя из р-ций образования и свойств II и IV, авторы полагают, что роданогруппы связаны с атомами Cr через атомы N, т. е. что эти комплексы являются изороданидными. И. Р.

64691. Фторокомплексы четырехвалентного рения. Вейзе (Fluorokomplexe des vierwertigen Rheniums. Weise Eberhard), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283,** № 1—6, 377—389 (нем.)

Описанный ранее (Ruff O., Kwasnick W., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1934, **219,** 78) метод получения K_2ReF_6 (I) не приводит к цели. Для получения I осторожно сплавляли K_2ReBr_6 в Pt-тигле с 10-кратным кол-вом KHF_2 и сплав выщелачивали холодной водой. Осадок растворяли в теплой воде; отделенный от хлопьев $Re(OH)_4$ розовый фильтрат выпаривали и кристаллизовали; выделялись прозрачные бледнорозовые тригональные листочки I; выход 85—90%. Из р-ра I могут быть осаждены менее растворимые Rb_2ReF_6 (II) и Cs_2ReF_6 (III). Другой метод получения I—III заключается в нагревании находящегося в корундовой лодочке в Cu-трубке M_2ReBr_6 в токе HF при 450° С, а для III, частично плавящегося при этой т-ре,— при 350° С. M_2ReF_6 бесцветны, но водн. р-ры их постепенно розовеют в связи с частичным замещением F^- на OH^-. Тем же замещением объясняется розовый цвет выделенных из р-ров M_2ReF_6; степень замещения меньше соответствующей ф-ле M_2ReOHF_5. В отличие от прочих гексагалогенидных комплексов Re(4+), M_2ReF_6 и M_2ReOHF_5 не гидролизуются в р-ре. Розовые M_2ReF_6 и бесцветный I при нагревании выше 200°С превращаются в $MReO_4$; из бесцветных II и III при нагревании на воздухе до 400° С улетучивается значительная часть Re и образуются бесцветные диамагнитные растворимые в воде в-ва, кристаллизующиеся в куб. системе (тип K_3FeF_6). Из измеренных при 90—493 ° К магнитных восприимчивостей I—III по закону Кюри — Вейсса вычислены μ (эфф.), равные в среднем для бесцветных солей 3,2, для розовых 3,4 μ_B, что несколько ниже значения, соответствующего трем неспаренным электронам Re (4+). Параметры решеток розовых и бесцветных солей одинаковы. Соли кристаллизуются в тригональной системе (тип K_2GeF_6). Для I, II и III молярные объемы соответственно равны 82,2, 90,4 и 103,3 *см³/моль*; параметры решетки: *a* 5,85; 6,03 и 6,30; *c* 4,60; 4,77 и 4,99 A; *c*/*a* 0,79 для всех солей. Если принять радиус иона Re (4+) равным $r = 0{,}67$ A, то межатомные расстояния (в A): Re — F 2,00; F — F 2,66; K — F 2,66, Rb — F 2,82 и Cs — F 2,95; для $r = 0{,}72$ A, Re — F 2,05 A. И. Р.

64692. Получение *цис-* и *транс-*дихлоро-*бис*-*l*-пропилендиаминкобальтихлорида. Мартинетт, Буш, Гулбинскас (The prepation of *cis*- and of *trans*- dichloro-bis-*l*-propylenediaminecobalt (III) chloride. Martinette Sr Mary, Busch Joan, Gulbinskas Milda), J. Amer. Chem. Soc, 1955, **77,** № 24, 6507 (англ.)

Описан полумикрометод, являющийся улучшением метода получения дихлоро-*бис*-*l*-пропилендиаминкобальтихлорида (I) (Bailar J. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61,** 2402). Для получения *транс*-I к 3,8 *мл* *l*-пропилендиамина и 4,76 *г* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ при охлаждении и перемешивании добавляют 3 *мл* 30%-ной H_2O_2, а затем 25 *мл* 34%-ной HCl. Упаривают втрое при 80°, пропуская над р-ром ток воздуха, отфильтровывают, промывают эфиром и сушат зеленые кристаллы *транс*-I. Для перевода в *цис*-форму растворяют *транс*-I в миним. кол-ве воды, нейтрализуют р-ром NH_3(1 : 4) до pH 7 и выпаривают. Образуется стеклообразный *цис*-I; попытки кристаллизовать в-во не удались. Выход I 45—55%. И. С.

64693. Дальнейшие сообщения о способности стильбендиамина и продуктов его замещения к образованию координационных соединений с никелем. Хейн, Мюллер (Weitere Beiträge zum Koordinationsvermögen des Stilbendiamins und seiner Substitutionsprodukte gegenüber Nickel. Hein Fr., Müller H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283,** № 1—6, 172—187 (нем.)

ХИМ

Исследованы изомерные превращения стильбендиаминовых (Sen) комплексов Ni (2+), существующих в желтой и синей формах (Lifschitz J., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1939, **242**, 96; Recueil trav. chim., 1940, **59**, 407; 1941, **60**, 581). Установлено, что существуют 2 желтые формы $[Ni(Sen)_2](ClCH_2COO)_2$ (**I**), одна из которых стабильна и не может быть превращена в синюю; предположено, что в ней группы C_6H_5 расположены попарно по обе стороны координационного квадрата. Введением спирт. р-ров Sen в водн. р-ры солей Ni(2+) получены комплексы $[Ni(Sen)_2]X_2$, где X = Br (**II**), $BrCH_2COO$ (**III**), $C_6H_5CH = CH—COO$, o-$C_6H_4(OH)COO$, o-$C_6H_4(OCH_3)CO$, OCH_3CH_2COO, $C_6H_5CH_2COO$. Соединения **II** и **III** получены только в желтых формах, несмотря на сходство строения **I** и **III**. Прочие получены в виде синих и желтых форм, в зависимости от отношения объемов спирт. и водн. р-ров; большее кол-во воды способствует выделению синей формы. Введение воды в р-р синей формы в абс. спирте вызывает, как и в случае **I**, пожелтение р-ра; из этих р-ров выделяются желтые кристаллы. Желтые формы плохо растворимы в воде и обычных органич. р-рителях, синие формы растворимы в последних. В горячем формамиде растворимы все комплексы; из разб. кипящим спиртом и водой р-ров синих форм Ni количественно осаждается реактивом Чугаева, но р-ры желтых форм лишь слабо реагируют с ним. Сходными методами получен не вполне чистый желтый комплекс диметоксистильбендиамина $[Ni\{(CH_3OC_6H_4)_2C_2H_2NH_2\}_2](CHCl_2COO)_2$ и комплексы диметилстильбендиамина (Desen) $[Ni(Desen)_2]X_2$, где $X = CHCl_2COO$ (**IV**) и $C_6H_5CH_2COO$ (**V**). Соединение **IV** получено в неустойчивой синей и устойчивой желтой формах, сходных с комплексами Sen, но переход синей формы в желтую происходит значительно быстрее. Растворимая в органич. р-рителях синяя форма **V** не содержит кристаллизационного р-рителя и сходна с комплексами Sen; при сушке смоченной водой синей формы **V** она превращается в устойчивую кремовую форму. Ацилирование Sen и его производных, получаемых замещением в ядре, значительно понижает способность к координированию. Амарин (Amar) (**VI**) осаждает из водных растворов солей Ni (2+) осадок $Ni(OH)_2$. Однако смешением бензольного раствора Amar и р-ра $CoBr_2$ в абс. спирте получен $[Co(Amar)_3]Br_2$, растворимый в спирте и быстро разлагающийся водой. Авторы считают, что синие комплексы Ni являются комплексами ион-дипольного типа, в которых атомы N обеих групп NH_2 Sen связаны с ионом Ni^{2+} электростатич. силами.

```
C6H5 — CH — NH
        |       \
        |        C — C6H5   (VI)
        |       //
C6H5 — CH — N
```

И. Р.

64694. Комплексные соединения двухвалентной платины с тирозином. Волштейн Л. М., Великанова Н. С., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 1, 48—52

Получены соединения состава $[Pt(TH)_2Cl_2]$ (**I**), $[PtT'_2(NH_3)_2]Cl_2$ (**II**), $[PtT_2]$ (**III**), где TH и T′ — координированные молекулы и соответственно радикалы тирозина (**IV**), связанные с Pt^{2+} через N аминогруппы, а T — радикалы **IV**, образующие с Pt^{2+} пятичленные циклы. Для получения соединений р-р K_2PtCl_4 с **IV** и KOH (молярное отношение 1 : 4 : 4) нагревали на водяной бане. К образовывавшемуся темнобурому р-ру приливали конц. HCl. Выделялась смолистая масса черного цвета, а р-р почти обесцвечивался. Отфильтрованный р-р кипятили 2—3 мин., что вызывало пожелтение и выпадение желтого кристаллич. осадка **I**. Добавление 2 *г-экв* KOH на 1 моль **I** приводит к растворению **I**. Из р-ра медленно выпадает не растворимая в воде белая внутрикомплексная соль **III**. При кипячении **III** с конц. HCl происходит размыкание циклов и вновь получается **I**. Молекулярная электропроводность μ $5\cdot10^{-4}$ *M* р-ра **I** при 25° составляет ~690 *ом*$^{-1}$ *см*^{2}. Во времени μ растет, доходя до ~800 *ом*$^{-1}$ *см*^{2}. В р-ре **I** происходит замыкание циклов, образуются **III** и HCl. Нагревание **I** с конц. р-ром NH_3 дает **II**. Соединение **II** белого цвета, не растворимо в воде, легко растворимо в разб HCl. Л. В.

64695. Константы образования комплексов 1,3-диамино-2-пропанола с различными ионами металлов. Гоник, Фернелиус, Дуглас (Equilibrium constants for the formation of complexes between 1,3-diamino-2-propanol and various metal ions. Gonick Ely, Fernelius W. Conard, Douglas Bodie E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6506—6507 (англ.)

Определены значения констант образования (*K*) комплексов 1,3-диамино-2-пропанола (**I**) с рядом катионов в присутствии 1*M* KNO_3. Значения $\lg K_1$ и $\lg K_2$ комплексов с разными ионами приведены ниже (в скобках т-ры): H^+ 10,65 и 9,14 (0°); 9,68 и 8,23 (30°); 9,11 и 7,69 (50°); Cu^{2+} 5,80, — (30°); Co^{2+} 3,90 и 3,24 (30°); Ni^{2+} 6,19 и 4,88 (0°); 5,64 и 4,38 (30°); 5,37 и 4,01 (50°); Zn^{2+} 4,60 и 4,42 (30°). Комплексы Co^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} с **I** менее устойчивы, чем комплексы тех же ионов с 2,2-диметил-1,3-диаминопропаном или (данные имеются только для Ni^{2+}) с 1,3-диаминопропаном. OH-группа **I** не участвует в комплексообразовании. И. Р.

64696. Об образовании берлинита из осажденного нейтрального фосфата алюминия термическим путем. Папайо (Sur la formation de berlinite par voie thermique à partir de phosphate neutre d'aluminium précipité. Papailhau Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 9, 1191—1193 (франц.)

При нагревании осажденного $AlPO_4$ не ниже 550° образуется микрокристаллич. берлинит. Р-ция идет в присутствии LiF в качестве минерализатора. При различных конц-иях LiF и т-рах образуются также фосфотридимит и фосфокристобалит. Т. Ш.

64697. Механизм гидратации окиси кальция. Берс, Торвалдсон (The mechanism of the hydration of calcium oxide. Birss Fraser W., Thorvaldson T.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 5, 881—886 (англ.)

Изучался механизм гидратации CaO, полученной из $CaCO_3$, меченного Ca^{45}, нагреванием до постоянного веса при 700° (образец *А*), дополнительным нагреванием *А* при 1400—1500° в течение 3 час. (образец *Б*) и 6 час. (образец *В*) в пересыщенном р-ре. Радиометрич. и хим. анализами р-ров, находящихся в равновесии с осадками, установлено, что гидратация «через р-р» для *А* проходит на 32%, для *Б* на 57%, для *В* на 94%. По мнению авторов, небольшая степень гидратации *А* и *Б* «через р-р» объясняется большой пористостью этих образцов, вследствие чего большая часть $Ca(OH)_2$ оседает в порах частиц и препятствует ионам Ca^{2+} проникать из твердой фазы в гидратирующую жидкость. Г. П.

64698. Связывание воды в фазах, образующихся при термическом разложении гидроокисей алюминия. Глемзер, Рик (Die Bindung des Wassers in den durch thermische Zersetzung von Aluminiumhydroxyden entstandenen Phasen. Glemser O., Rieck G.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 5, 182 (нем.)

ИК-спектры продуктов термич. дегидратации гидроокисей Al (РЖХим, 1956, 28749) не имеют полосы поглощения, соответствующей деформационным колебаниям H_2O. У всех продуктов имеется полоса при 3 μ, отвечающая OH-группе; полоса уширена до ~4μ, что указывает на образование прочных водородных связей O — H···O. Гигроскопичность продуктов объясняется,

XUM

в основном, связыванием H_2O в виде OH-групп, внедряющихся в решетку. Прогретый 2 часа при 600° гидраргиллит при 18-часовом выдерживании в атмосфере с давлением паров H_2O, равным 10 *мм* рт. ст., повышает содержание воды от 2 до 15,9%. При этом появляется лишь слабая полоса H_2O в ИК-спектре, но сильно возрастает интенсивность полосы OH. Фазы, получаемые при термич. разложении гидроокисей Al можно рассматривать как нестехиометрич. гидроокиси с переменным содержанием OH. Нагреванием в течение 180 час. при 700° можно полностью обезводить η-Al_2O_3 с сохранением кристаллич. решетки. И. С.

64699. **Гидролиз хлористого алюминия. Кенттямаа** (The hydrolysis of aluminium chloride. Kenttämaa Jouko), Suomalais. tiedeakat. toimituks, 1955, Sar. A. II, № 67, 39 p. (англ.)

Образование основных хлоридов Al и их равновесие с нейтр. $AlCl_3$ в водн. р-рах изучено криоскопич. и потенциометрич. методами. Гидролиз $AlCl_3$ протекает по ур-ниям: $Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$ (1) и $2Al^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$ (2). Ион $Al_2(OH)_2^{4+}$ представляет собой промежуточный продукт, существующий только в малых конц-иях. 2/3-основный ион Al образуется по медленной р-ции: $2Al^{3+} + 4H_2O \rightleftarrows Al_2(OH)_4^{2+} + 4H^+$ (3), а его гидролиз описывается ур-нием $2Al_2(OH)_4^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows Al_4(OH)_{10}^{2+} + 2H^+$ (4). На равновесие этих р-ций в значительной степени влияет присутствующий анион. Зависимость констант равновесия р-ций (1) — (4) от конц-ии Cl^- описывается ур-ниями типа Дебая — Хюккеля. В р-рах 5/6-основных солей присутствуют также более высокие ионные комплексы, имеющие структуру $[Al_2(OH)_5]_n^{n+}$. А. Р.

64700. **Сравнение хода реакции сульфида и селенида трехвалентного мышьяка с жидким аммиаком. Беренс, Глассер** (Vergleich der Reaktionsweisen von Arsen (III)-sulfid und Arsen (III)-selenid mit flüssigem Ammoniak. Behrens Helmut, Glasser Lothar), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 282, № 1-6, 12—18 (нем.)

В отличие от As_4S_6, реагирующего с жидким NH_3 по ур-нию $As_4S_6 + 2NH_3 \rightarrow As_4S_5NH + NH_4HS$ (РЖХим, 1956, 61274), суммарная р-ция As_2Se_3 с жидким NH_3 описывается ур-нием $As_2Se_3 + 2NH_3 \rightarrow AsSeNH_2 + NH_4[AsSe_2]$ (I). При этом образуются желто-оранжевый р-р и объемистый светложелтый осадок. Первоначально осадок имеет состав $NH_4[AsSe(NH_2)_2]$ (II); выше — 30° отдает NH_3 и переходит в желтый $NH_4[AsSe(NH)]$; при комнатной т-ре, отдавая еще одну молекулу NH_3, превращается в $AsSeNH_2$. Остающийся в р-ре I может быть очищен от примеси II последовательными испарением и конденсацией NH_3. Темно-красный $AsSeNH_2$ не растворим в жидком NH_3 и в NH_4Cl, не реагирует с KNH_2, даже при 60° с $(NH_4)_2Se$, в жидком NH_3 дает ортоселеноарсенит аммония ($AsSeNH_2 + 2(NH_4)_2Se \rightarrow (NH_4)_3[AsSe_3] + 2NH_3$), кристаллизующийся при —75° в виде желто-оранжевых игл. $AsSeNH_2$ устойчив по отношению к воде и к-там, не обладающим окислительными свойствами; в щелочах растворяется с отщеплением NH_3. I несколько растворим в воде, разлагается HCl; при 150—160° разлагается с отщеплением $(NH_4)_2Se$; взаимодействует с $(NH_4)_2Se$ в жидком NH_3 по ур-нию $NH_4[AsSe_2] + (NH_4)_2Se \rightarrow (NH_4)_3[AsSe_3]$. При р-ции I с нитратами металлов в жидком NH_3 получаются соли с анионом $AsSe_2^-$: лимонно-желтый $[Mg(NH_3)_6][AsSe_2]_2$, кирпично-красный $[Cr(NH_3)_6][AsSe_2]_3$ и, при низкой т-ре, Li-соль; соответствующие Na- и K-соли не выпадают из-за значительной растворимости. Приведены значения эквивалентной электропроводности р-ров I и $(NH_4)_2[As_4S_5(NH_2)_4]$ в жидком NH_3. И. С.

64701 К. **Химия неметаллов** (非金屬の化學・日本化學會編・大日本圖書・270頁，360圓)， Нихон кагакукай Дайнихон-тосё, 1954, 270 стр. 360 иен (япон.)

64702 К. **Реакции и свойства комплексных соединений платины с олефинами. Восстановление комплекса $PtCl_2$ с этиленом. Флинн** (Reactions and properties of platinum olefin complexes and the reduction of ethylene platinous chloride (thesis). Flynn Joseph Henry). (Catholic univ. Amer. press, 1954, 20 p., ill., 50 c.

64703 Д. **I. Стабилизация валентности при образовании лаков. II. Стереохимия неорганических комплексных соединений. Мак-Колло** (1. Valence stabilization through lake formation. II. Stereochemistry of complex inorganic compounds. McCollough Fred. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955) Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1718 (англ.)

64704 Д. **Взаимодействие между двуокисью титана и карбонатами щелочноземельных элементов. Вайткус И. П.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т хим. силикатов АН СССР, Л., 1956

64705 Д. **Исследование образования внутрикомплексных соединений Fe(3+) с гидроксамовой кислотой. Хаусмон** (A study of the formation of iron (III) — hydroxamic acid chelates. Howsmon Wilfred Britton, Jr. Doct. diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2006 (англ.)

См. также: Номенкл. 64059. Период. система 64062, 64102. Элементы и простые в-ва 64063, 64294, 64295, 65186. Строение и св-ва молекул и кристаллов 64221, 64258, 64266, 64274, 64280, 64299, 64300, 64307, 64313, 64390, 64442, 64495. Кинетика и механизмы неорг. р-ций 64487, 64488, 64496, 64499, 64500, 64521. Комплексные соед. 64233, 64234, 64247, 64265, 64279, 65067, 65184, 65185, 65191. Солевые системы 65586. Др. вопр. 64199, 64620, 64623, 65212

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

64706. **Новые исследования железных метеоритов. IV. Происхождение гелия, содержащегося в метеоритах, и возраст метеоритов. Мартин** (Recent studies on iron meteorites. IV. The origin of meteoritic helium and the age of meteorites. Martin G. R.), Geochim. et cosmochim. acta, 1953, 3, № 6, 288—309 (англ.)

См. РЖГео, 1954, 476. Сообщение III см. РЖХим, 1954, 41074.

64707. **Космические источники глубоководных осадков. Эпик** (Cosmic sources of deep-sea deposits. Öpik E. J.), Nature, 1955, **176**, № 4489, 926—927 (англ.)

Предполагается, что обогащение глубоководных осадков происходит за счет микрометеоритов, падающих на Землю. Анализ метеоритных материалов Аризонской экспедиции показывает, что большинство видных невооруженным глазом метеоритов состоит из ноздреватой массы, разрушающейся при давл. 10^4 *дн/см²* и сходной по хим. строению с аморфным космич. материалом на дне морей. Внешняя оболочка Земли, как образовавшаяся в позднекосмич. стадию, также состоит из

ХИМ

в-в, упавших на Землю из светящихся туманностей. Л. Ф.

64708. Изучение натрия в сумеречном излучении. II. Наблюдения над распределением. Хантен, Шеперд (A study of sodium in twilight. II. Observations on the distribution. Hunten D. M., Shepherd G. G.), J. Atmos. and Terr. Phys., 1954, 5, № 1, 57—62 (англ.)

Производились наблюдения *D*-линии Na I в сумеречном излучении. Высота слоя наибольшей плотности Na I $z_c = 85 \pm 3$ *км*. Плотность в этом слое $n_c = 10^4$ атомов на 1 *см*^{3}. Выше плотность падает по экспоненте со шкалой высот $7{,}5 \pm 2$ *км* до 100—115 *км*. Ниже 85 *км* плотность падает быстро. Часть I см. РЖХим, 1955, 34283. В. А.

64709. Определение частиц хлоридов в атмосфере и методы их измерения. Феделе, Витторн (Determinazione delle particelle di cloruro nell'atmosfera e metodi di misura. Fedele Diego, Vittori A. Ottavio), Riv. meteorol. aeronaut., 1953, 13, № 4, 9—13 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Излагаются методы исследования ядер конденсации, присутствующих в атмосфере, в частности метод физико-химич. реакции Лизеганга, на основании которого обнаружены частицы хлоридов в атмосфере. На высоте 3000 *м* максим. конц-ия составляет 4600 частиц на 1 *м*^{3}. Другая серия проб дала конц-ию 50 000 частиц на 1 *м*^{3}. Описаны методика и аппаратура, применявшиеся при наблюдениях в Монте-Чимоне. Обнаружена зависимость между типом воздушной массы и конц-ней ядер хлоридов. В. А.

64710. Непрерывное определение озона в воздухе автоматическим фотоэлектрическим методом. Стэр, Багг, Джонстон (Continuous measurement of atmospheric ozone by an automatic photoelectric method. Stair Ralph, Bagg Thomas C., Johnston Russell G.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, 52, № 3, 133—139 (англ.)

Рекомендуется прибор для определения озона на небольших высотах в атмосфере, состоящий из ртутной дуги низкого давления, фотоувеличителя в качестве детектора, усилителя переменного тока и регистрирующего аппарата. Метод работы основан на том, что линии излучения ртутной дуги и линии поглощения озона обладают одинаковыми длинами волн (2537А для ртутной дуги и 2500—2600А для озона) и лежат в УФ-части спектра. По отношениям преломлений в различных частях спектра определяется конц-ия озона в размере от десятых до целых частей на 100 млн. частей воздуха. Л. Ф.

64711. Аэрономическая проблема диссоциации кислорода. Николе (The aeronomic problem of oxygen dissociation. Nicolet Marcel), J. Atmos. and Terr. Phys., 1954, 5, № 3, 132—140 (англ.)

Теоретическое рассмотрение вертикального распределения кислорода и вычисление его конц-ии приводят автора к выводу, что диссоциация кислорода на больших высотах (больше 100 *км*) не зависит от фотохим. процессов, а обусловлена диффузией и перемешиванием. В слоях, лежащих ниже 110 *км*, процент диссоциации кислорода меньше 70 или 80. При диффузионном равновесии в верхних слоях атмосферы процент диссоциации кислорода (первая цифра) на различных высотах (в *км*; вторая цифра) следующий: 85, 120; 86, 125; 87,5, 130; 89, 135; 89,5, 140; 90,5, 145; 91,5, 150; 92,0, 155; 92,5, 160; 93,5, 170. Эти результаты близки к полученным с помощью ракет для высот между 120 и 130 *км*. В. А.

64712. Происхождение кислорода атмосферы и его изотопный состав. Дол (El origen del oxígeno de la atmósfera y su composición isotópica. Dole Malcom), An. Soc. cient. argentina, 1953, 156, № 2, 3, 4, 53—68 (исп.)

Критически рассматриваются теории происхождения кислорода в результате: распада первичных нейтронов на протоны и электроны и синтеза ядер фотосинтеза, термич. распада воды, фотохим. р-ции при очень высокой т-ре и др. Приводятся таблица содержания устойчивых изотопов в воздухе, массы всех изотопов, средняя продолжительность жизни и продукты распада неустойчивых изотопов (O^{14}, O^{15}, O^{19}). Путем сжигания водорода с атмосферным O_2 и замера плотности образовавшейся воды после ее тщательной дистилляции доказано, что в атмосфере O_2 больше, чем в обычной воде. Описан опыт и указаны возможные источники ошибок. Б. З.

64713. Биогенез и атмогенез. Кайё (Biogénèse at atmogénèse. Cailleux André), Rev. gén. sci. pures et appl., 1953, 60, № 5-6, 157—164 (франц.)

64714. Происхождение атомов. Моген (L'origine des atomes. Mauguin Ch.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1954, 77, № 1-3, 73—96 (франц.)

Популярная статья. В. К.

64715. По поводу расчета Холмса возраста Земли. Гогель (A propos du calcul de Holmes sur l'âge de la Terre. Goguel J.), Compt. rend. Soc. géol. France, 1953, № 13-14, 248—250 (франц.)

При расчете возраста Земли изучение каждого свинцового минерала дает ур-ние с 3 неизвестными. Автор предлагает метод графич. решения ур-ний в пространстве. В. К.

64716. Расхождение между результатами определения природных отношений изотопов лития по спектральному и масс-спектральному методам. Гиллисон, Торн (Discrepancy between the spectro-isotopic and the mass-spectrometric results for the natural abundance ratio of the lithium isotopes. Gillieson A. H., Thorne R. P.), Nature, 1955, 176, № 4495, 1228—1229 (англ.)

Спектрально найдено $Li^7/Li^6 = 13{,}5 \pm 0{,}3$, масс-спектрально $12{,}2 \pm 0{,}1$. Расхождение значений связано с тем, что максим. интенсивность линий пропорциональна квадратному корню из величины массы изотопа. Спектральное значение Li^7/Li^6, после введения поправок, $12{,}5 \pm 0{,}3$, т. е. расхождение уже не превышает ошибку опыта. Л. Т.

64717. Распространение изотопов урана в природе. Лаунсбери (The natural abundances of the uranium isotopes. Lounsbury M.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 3, 259—264 (англ.)

Для исследования изотопов урана в образцах из Питчбленда (Б. Медвежье оз., Северная Канада) применен масс-спектрометр с поверхностной ионизацией. Определено отношение $U^{238} : U^{235} = 137{,}80 \pm 0{,}14$. Отношение U^{238}: $U^{234} = 17\ 325 \pm 550$ выведено на основании данных, ранее опубликованных другими авторами. Содержание U^{235} и U^{234} соответственно равно $0{,}7204 \pm 0{,}0007$ и $0{,}00573 \pm 0{,}00018$ *ат.*%. Л. Р.

64718. Определение возраста кристаллов циркона с острова Цейлона. Готфрид, Сенфтл, Уэринг (Age determination of zircon crystals from Ceylon. Gottfried David, Senftle F. E., Woring G. L.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 1—2, 157—161 (англ.)

Возраст циркона определялся по модифицированному методу Ларсена и др. (Larsen E. S. и др., Bull. Geol. Soc. America, 1952, 63, 1—118). В 21 образце спектральным путем определено колич. содержание Pb. Чтобы исключить ошибку, связанную с вероятным присутствием Th в минерале, 12 образцов анализировались также флуориметрич. методом с определением U с точностью $\pm 5\%$. Средний возраст, определенный по Pb, равен

561 ± 26 млн. лет, с учетом присутствия Th 574 ± ± 32 млн. лет. Р. Х.

64719. **Определение геологического возраста уранинитов Витватерсранда свинцовым методом.** Л а у, С т р е л о в (Geological age determination on Witwatersrand uraninites using the lead isotope method. L o u w J D., S t r e l o w F. W. E.), Trans. and Proc. Geol. Soc. S. Africa, 1954, **57**, 209—230 (англ.)

Проведено определение возраста 15 образцов уранинита и тухолита и выполнен изотопич. анализ 4 галенитов из урано-золотоносных конгломератов Витватерсранда (Ю. Африка). Кратко описаны: геология района, исследованные образцы и методика хим. определения U, Th и Pb. При расчете введены поправки на потерю Rn, а также на загрязненность обычным свинцом. Пределы возраста уранинитов составляют 1850—1950 млн. лет, что, по мнению автора, свидетельствует о выделении всех уранинитов в результате эрозии из одного общего источника, с последующим переотложением в виде обломков при накоплении конгломератов. Л. Т.

64720. **Возраст минерализации Витватерсранда.** Х о р н, Д е й в и д с о н (The age of the mineralization of the Witwatersrand. H o r n e J. E. T., D a v i d s o n C. F.), Bull. Geol. Survey Gr. Brit., 1955, № 10, 58 —73 (англ.)

Выполнены изотопные анализы Pb из уранинита и галенита в золотоносных рудах. Вычисленный возраст уранинита по различным изотопам дает сильные расхождения: по Pb^{206}/U (1328—1352)·10^6 лет, Pb^{207}/U (1593—1652)·10^6 лет и Pb^{207}/Pb^{206} (1965—2070)·10^6 лет. Наиболее вероятной причиной такого расхождения авторы считают переотложения уранинита внутри самой жилы. Результаты исследования не дают возможности окончательно решить вопрос о характере первичной минерализации. Л. А.

64721. **Определение аргона в калиевых минералах. III. Сравнительные измерения по калий-аргоновому и уран-гелиевому методам.** Г е н т н е р, Г ё б е л ь, П р е г (Argonbestimmungen an Kalium-Mineralien III. Vergleichende Messungen nach der Kalium-Argon- und Uran-Helium-Methode. G e n t n e r W., G o e b e l K., P r ä g R.), Geochim et cosmochim. acta, 1954, **5**, №3, 124—133 (нем.)

Ранее сообщалось (часть II см. РЖХим, 1956, 57812), что зависимость содержания Ar в KCl от размеров кристалла обусловлена диффузией. В настоящей статье произведено определение U и He в тех же самых образцах. Установлено, что содержание He зависит от размера кристалла, так же как в случае Ar. Теоретич. рассмотрение полученных данных позволяет заключить, что пластование соли в прежние времена происходило при более высокой т-ре, чем в настоящее время. Коэфф. диффузии Ar и He в KCl, рассчитанные при таком предположении, оказались равными D_{Ar} (40°C)=(8±7)·10^{-20}*см²/сек*, D_{He} (40°C) = (20 ± 16)·10^{-20} *см²/сек.* Новое значение возраста образца (нижний олигоцен) равно $(25 {}^{+5}_{-3})\cdot 10^6$ лет. Л. К.

64722. **Влияние строения атомов элементов группы железа на распространение их в природе.** Х о л е в и н с к и й (Wpływ budowy atomowej żelazowców na stanowisko ich w przyrodzie. H o l e w i ń s k i S t a n i s ł a w), Przegl. geol., 1955, № 12, 558—563 (польск.)

Изучено распространение элементов группы железа в доступной части земной коры, а также закономерности конц-ии и рассеяния этих элементов в различных оболочках и ядре земного шара. Рассмотрены условия образования железных и других руд. Н. Л.

64723. **Экспериментальные исследования диффузии гелия в каменной соли и сильвинитах.** Г е н т н е р, Т р е н д е л е н б у р г (Experimentelle Untersuchungen über die Diffusion von Helium in Steinsalzen und sylvinen. G e n t n e r W., T r e n d e l e n b u r g E. A.), Geochim. et cosmochim. acta, 1954, **6**, № 5—6, 261—267 (нем.; рез. англ.)

При определении возраста сильвинитов следует учитывать, что уменьшение содержания He в породе происходит не только вследствие объемной диффузии, но также и в результате других процессов дегазации, зависящих прежде всего от наличия микроскопич. и субмикроскопич. трещин в кристаллах. Приводятся значения (D) констант диффузии He, измеренной на чистом NaCl и природных сильвинитах состава (1) 45% KCl + 55% NaCl и 40% KCl + 60% NaCl. При определении возраста пород были вычислены величины D_{He} (80°) = 1,2·10^{-17}*см²/сек*, D_{He} (40°) = 1,2·10^{-19} *см²/сек.* Измерение с помощью масс-спектрографа при 500 600° и последующая экстраполяция до 40—80° дали значения D_{He} (80°) = 4,0·10^{-17} *см²/сек*, D_{He} (40°) = 3,2·10^{-19} *см²/сек.* При 200—250° и 420—450° у сильвинита состава (1) наблюдались дополнительные потери газа, которые по своему характеру не могли быть объяснены объемной диффузией. С. К.

64724. **О включениях в драгоценных камнях.** Г у б е л и н (Further notes on gemstone inclusions. G u b e l i n E.), Gemmologist, 1956, **25**, № 295, 21—24 (англ.)

Различают первичные включения (ПВ), появившиеся во время формирования минерала, и вторичные (ВВ), возникшие после формирования. ПВ часто имеют зональную ориентировку, могут располагаться под углом друг к другу, но никогда не пересекаются. Трещины, возникшие в процессе роста кристалла, заполняются затем первичным р-ром, содержащим различные ингредиенты; увеличиваясь, они образуют ВВ, почти всегда пересекающие друг друга. Л. Ф.

64725. **О жидкостях и газах, заключенных в кристаллах.** В а л е р (Über die in Kristallen eingeschlossenen Flussigkeiten und Gase. W a h l e r W i l l i a m), Geochim. et cosmochim. acta,, 1956, **9**, № 3, 105—135 (нем.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 65 назв. А. Г.

64726. **Парагонит в сланцах Рудных гор (южный Вермонт.).** Р о з е н ф е л д (Paragonite in the schist of Glebe Mountain, southern Vermont. R o s e n f e l d J o h n L.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 1—2, 144—147 (англ.)

Серицит, составляющий половину всех минералов в серицит-хлоритовом сланце, оказался парагонитом следущего состава (в %): SiO_2 44,41; TiO_2 0,22; Al_2O_3 40,09; Fe_2O_3 1,72; FeO 0,28; MnO 0,02; MgO 0,16; CaO 0,67; Na_2O 5,80; K_2O 2,22; H_2O^+4,45; F 0,08; сумма (за вычетом O = F) 100,09. Полученные результаты подтверждаются другими методами. Г. В.

64727. **Новачекит в горах Унчито (штат Оклахома).** Х у а н (Novacekite from the Wichita Mountains, Oklahoma. H u a n g W. T.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 1—2, 152—153 (англ.)

Новачекит $Mg(UO_2)_2(AsO_4)_2\cdot nH_2O$, описанный впервые Фронделем (Frondel C., Amer. Mineralogist, 1951, **36**, 680—686), образует изоморфный ряд с его фосфатным аналогом — салеитом (saléeite, saleite) $Mg(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 10H_2O$. Новачекит из Оклахомы содержит более, чем 10% As_2O_5, при полном отсутствии P_2O_5. Приводится краткое внешнее описание, а также оптич. и структурные константы. Г. В.

64728. **К вопросу о химическом составе берилла.** **Г и н з б у р г А. И.**, Тр. Минералог. музея АН СССР, 1955, вып. 7, 56—69

По данным 40 наиболее достоверных хим. анализов бериллов из пегматитов выведена общая хим. ф-ла:

ХИМ

$R_n^{(1+)}Be_{3-n/2}Al_2[Si_6O_{18}]\cdot pH_2O$, где $n = 0-1$, $p = 0{,}2-0{,}8$. Для цезиево-литиевых бериллов — воробьевитов ($n = 1$): $(Li, Na, Cs)Be_{2,5}Al_2[Si_6O_{18}]\cdot 0{,}5H_2O$ или $(Li, Na, Ca)_2Be_5Al_4[Si_6O_{18}]_2\cdot H_2O$. Наблюдаются замещения: NaSi на CaAl, LiAl на 2 (Mg, Fe) и Al на Fe^{3+}. С увеличением содержания щелочей (Na, Li, K, Cs) закономерно уменьшается кол-во Be, при этом имеет место антагонизм между Li + Cs и Na + K. Вода в бериллах носит цеолитный характер и ее содержание колеблется от 0,2—0,4 молекулы в кристаллах из гидротермально-пневматолитовых месторождений до 0,6—0,8 молекулы в образцах из пегматитовых жил. А. Г.

64729. **Спектрографическое исследование микроэлементов в португальских сфалеритах. Бриту** (Estudo espectrográfico de elementos minimos em blendas portuguesas. Brito Alberto Carlos de), Estud., notas e trab. serv. fomento mineiro, 1955, **10**, № 1—2, 91—102 (порт.; рез. англ.)

Выполнен полуколич. спектральный анализ 33 сфалеритов из различных районов Португалии. Ag, Al, As, Cd, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Pb и Si открыты во всех образцах, Ca и Ga — в подавляющем большинстве, Ge, Sb и Sn — в большинстве, Ba в 15, Co в 12, Ti в 7, Bi в 6, Hg и Ni в 5, B и Be в 2, Mo и V в одном случае. Приводится методика анализа и обсуждаются полученные результаты. Г. В.

64730. **О некоторых недавно открытых минералах. Фаиз Ахмад Шамс** (Some of the recently discovered mineral species. Faiz Ahmad Shams), Pakistan J. Sci., 1956, **8**, № 1, 38—40 (англ.)

Обзор. Библ. 21 назв. Л. Т.

64731. **Бейрихит — не существующий минеральный вид. Милтон, Аксельрод** (Beyrichite, a discredited species. Milton Charles, Axelrod Joseph M.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 7—8, 767—770 (англ.)

С помощью рентгеноспектрального и других подсобных методов были изучены 6 образцов «бейрихита» ($3NiS\cdot 2NiS_2$ или $2NiS\cdot NiS_2$) из Германии (Дилленбург, Вестервальд, Саксония, Вестфалия) и США (Калифорния), до настоящего времени хранящихся в четырех различных музеях. В каждом отдельном случае образцы оказались не бейрихитом, а миллеритом; виоларитом; карбидом железа с железом; смесью самородного висмута, висмутинита, никколита и др.; гётитом и эмплектитом. Таким образом, установлено, что бейрихит в природе не существует, а единственным подобным сульфидом никеля остается виоларит $(Ni, Fe)_3S_4$. Г. В.

64732. **Объемы, занимаемые различными элементами в горных породах. Лаффитт** (Volume occupé par les divers éléments dans les roches. Laffitte Pierre), Compt. rend. Soc. géol. France, 1954, № 3, 44—48 (франц.)

64733. **Несмешивающиеся жидкости в силикатных расплавах. Кассиди, Сегнит** (Liquid immiscibility in a silicate melt. Cassidy W. A., Segnit E. R.), Nature, 1955, **176**, № 4476, 305 (англ.)

Для выяснения происхождения включений лешательерита (плавленого кварца) в тектитах были проделаны опыты со смесью в-в, приблизительно соответствующих составу безжелезистого тектита. В охлажд. расплаве этой смеси найдены шарики стекла одного состава, вкрапленные в стекло другого состава, что указывает на наличие несмешивающихся жидкостей. Повторение опыта с естественным тектитом позволяет предполагать, что включения лешательерита образовались аналогичным образом. А. Ш.

64734. **Циркон как индикатор происхождения пород. Уайатт** (Zircons as provenance Indicators. Wyatt Michael), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 11—12, 983—990 (англ.)

Изучался акцессорный циркон в гранитах и в гранитизированных вмещающих породах. Интрузия сложена в центральной части нормальными гранитами, а в периферич. частях гранодиоритами ассимиляционного происхождения. Вмещающие породы представлены гранулитами и гнейсами, образовавшимися из пелитовых и силлиманитовых сланцев под воздействием контактового и регионального метаморфизма. Проведено статистич. изучение габитуса и удлинения кристаллов циркона (отношение длинной оси к короткой). Получены следующие результаты: 1) циркон из вмещающих пород, не подверженных воздействию интрузии, представлен округленными зернами без граней («осадочный» тип), 2) циркон из нормальных гранитов имеет идиоморфные очертания и значительное удлинение (55% всего циркона имеет удлинение 1,6—2,2) («изверженный» тип), 3) циркон контаминированных гранитов относится к 3 типам: «изверженному», «осадочному» и «контаминированному»; цирконы последнего типа отличаются от «изверженного» типа лишь большим удлинением кристаллов, 4) циркон из гранитизированных вмещающих пород представлен в основном «рекристаллизованным» типом. Округленные ядра окружены зонами с идиоморфными очертаниями. Таким образом, циркон может служить дополнительным критерием для распознавания пород различного генезиса. И. Л.

64735. **Минералогия доменного шлака. Крейнер** (The mineralogy of blast furnace sinter. Kraner Hobart M.), Mining Engng, 1953, 5, № 11, 1114—1117 (англ.)

Приводятся данные 8 петрографич. и хим. анализов шлаков, в которых обнаружены: магнетит, гематит, минералы оливинового ряда, кварц, сидерит, кальцит и ряд других минералов. Л. Ф.

64736. **Петрография и петрохимия гемеридных гранитов. Ончакова** (Petrografia a petrochémia gemeridných žul. Ončakova Petronella), Geol. práce, 1955, № 39, 3—54 (словац.; рез. русс., нем.)

Граниты выступают в виде небольших штоков в Спишско-Гемерских рудных горах (Словакия). Наблюдаются следующие типы: порфировидный турмалиновый, светлый турмалиновый, двуслюдяной турмалиновый, мусковито-турмалиновый, динамометаморфизованный, мусковитовый грейзен и др. Турмалин — сингенетич. и эпигенетич. Хим. состав гранитов приблизительно одинаковый. Незначительные колебания обнаруживают только SiO_2, Fe_2O_3, FeO. Как правило, много щелочей, причем $K_2O > Na_2O$, и только в одном случае $Na_2O > K_2O$ (натрон-энгадинский тип). По системе Ниггли исходная магма — лейкогранитовая, главным образом, аплито-гранитовая и реже энгадинско-йосемитская. По своему химизму гемеридные граниты значительно отличаются от остальных карпатских гранитов. Приводятся 4 хим. анализа названных пород и для сравнения с ними, по литературным данным, 28 анализов гранитов Высоких Татр и других центральных массивов Словакии. Г. В.

64737. **Естественные способы и условия образования шаровидного графита. Панто** (A gömbgrafit-képződés természetes modja es feltételei. Panto Gabor), Kohasz. lapok, 1956, **11**, № 1, Öntöde, 15—16 (венг.; рез. русс., нем., англ.)

Магматогенные графитовые залежи (пегматитовые и гидротермальные) образуются путем осаждения углерода из паров и р-ров или за счет углерода, вытесняемого из боковых пород. Шаровидный графит встречается только в пегматитовых жилах, обязанный своим происхождением спец. кристаллизационному режиму

XUM

На это указывает радиально-волокнистая структура шаров и наличие обильных газовых включений. Г. В.

64738. Исправление к статье Беус А. А., Федорчук С. Н. «О кларке берилия в гранитных пегматитах», Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 766

В статье и реферате (РЖХим, 1956, 25441, 9-ая строка от начала) вместо «пегматиты, содержащие 0,2—2,5% берилла» следует читать «пегматиты, содержащие 0,2—0,5% берилла». В. Ш.

64739. Особенности распределения свинца и цинка по минералам каледонских гранитоидов Сусамырского батолита (Центральный Тянь-Шань). Таусон Л. В., Кравченко Л. А., Геохимия, 1956, № 1, 81—89

Для изучения распределения Pb и Zn в гранитоидах Сусамырского батолита авторами применена методика выщелачивания этих элементов из породы с помощью HCl конц-ии 1 : 50 (по объему) с добавлением 1 *г/л* NaCl. Pb в основном концентрируется в полевых шпатах, причем только в K-полевых шпатах почти весь Pb находится в виде изоморфной примеси; в других минералах породы Pb находится в «несиликатной» форме (субмикроскопич. выделения галенита или самородного Pb). Zn концентрируется в железо-магниевых минералах (биотит, роговая обманка) в виде легко выщелачивающейся «несиликатной» формы, возможно, субмикроскопич. выделений сфалерита. Приводятся таблицы содержания Pb и Zn в гранитоидах батолита. Т. Р.

64740. Кристаллизация полевых шпатов в лаурвикитах. Мьюр, Смит (Crystallisation of feldspars in larvikites. Muir I. D., Smith J. V.), Z. Kristallogr., 1956, **107**, № 3, 182—195 (англ.)

Изучены полевые шпаты в лаурвикитах района Осло. На основании оптич., рентгенографич. исследований и данных хим. анализов выделяются 4 типа полевых шпатов. 1. Первичный плагиоклаз состава An_{26} (присутствует в небольших кол-вах и не во всех образцах). 2. Ca-содержащий анортоклаз, оптически однородный, но при рентгеновском исследовании оказавшийся смесью олигоклаза и моноклинного K-полевого шпата. Общий хим. состав этого анортоклаза $Or_{28,5}\ Ab_{61,5}\ An_{10,0}$ 3. Плагиоклаз состава An_{18}. 4) Ортоклаз состава $Or_{85}Ab_{15}$. Последние 2 типа образовались в результате полного распада Ca-содержащего анортоклаза. Ю. П.

64741. Геохимическое изучение вулкана Асо (1). Охара, Ямамото, Танака (阿蘇火山の地球化學的研究．第1報．大原英一，山本大生，田中省三)，日本化學雜誌，粘土分の[illegible]物組成に就いて Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 4, 349—352 (япон.)

С целью изучения механизма вулканич. деятельности со дна кратера вулкана Асо отобраны пробы вулканич. пепла, сублимата и газа. В первых двух была определена естественная радиоактивность, сохранявшаяся в течение 30 дней без всяких изменений. Источником радиоактивности явилась, повидимому, локальная конц-ия долгоживущих продуктов распада Rn, главным образом Po, который был обнаружен в пепле. При высокой т-ре пепла и сублимата радиоактивность отсутствовала. SO_2 был обнаружен на дне кратера, где т-ра особенно высока, а H_2S — только у стенок. Л. Л.

64742. Дискуссия по статье Боуза «Превращения филлитов посредством мигматизации в районе Маунт-Фиттон (Южная Австралия). Шоу, Боуз (Discussion. The transformation of tillite by migmatization at mount fitton, south Australia. by D. R. Bowes. Shaw Denis. Reply by Bowes D. R.), Quart. J. Geol. Soc. London, 1954 (1955), **110**, № 4, 431—432 (англ.)

Замечания Шоу и ответ Боуза. См. РЖХим, 1956, 42972. В. Ш.

64743. О вулканических сокровищницах Тосканы. Мюллер (In den vulkanischen Schatzkammern der Toskana. Müller S.), Kosmos (Stuttgart), 1955, **51**, № 6, 257—263 (нем.)

Геологическое описание Тосканы и о. Эльба (третичные обломочные породы Болоньи и Флоренции, серпентиниты и кристаллич. сланцы Горгоны, молодые красные трахитовые лавы Капрайи, граниты и осадочно-метаморфич. породы Эльбы). Полезные ископаемые: 1) железные руды (гематит, пирит, магнетит, лимонит)— по плоскостям нарушения в осадочно-метаморфич. толще; запасы в 1944 г. 1020 млн. *т* (50—60% Fe); 2) контактовые руды эльбского типа с пиритом, Zn и Cu; 3) борно-кислые паровые источники с т-рой 140—230°; 1 *т* пара имеет состав (в *г*): H_2O 955,52; CO_2 42,65; CH_4, H_2O 0,19; H_2S 0,88; N_2 0,16; H_3BO_3 0,30; NH_3 0,30; He, Ar, Ne 1 *см*³. На о. Эльба насчитывается 150 различных минералов. Г. В.

64744. Новый метод поисков полиметаллических месторождений: геохимия (Une nouvelle technique de prospection des gîtes métallifères: la géochimie —), Echo mines et métallurgie, 1954, № 3468, 321—324; № 3469, 397—399 (франц.)

Обзор. М. Я.

64745. Опыт применения гидрохимического метода для поисков полиметаллов. Крайнов С. Р., Разведка и охрана недр, 1956, № 2, 49—55

Изучен хим. состав двух туфогенных толщ, из которых к верхней приурочено полиметаллич. оруденение. Cu и Pb определяли колориметрически, содержание их дано в % встречаемости и по баллам. Установлено, что вне оруденения подземные воды имеют малую минерализацию (200 *мг/л*); незначительное содержание Pb (0,01 *мг/л*) и Cu (0,02 *мг/л*) объясняется повышенной активностью водообмена. В водах верхней толщи преобладает Cu (33,0—100,0% встречаемости), в нижней — Pb (12,5% встречаемости). Неравномерное распределение рудных элементов объясняется различной интенсивностью рассеянной сульфидной минерализации в породах. Влияние оруденения на хим. состав вод выражается в увеличении их сульфатности. Л. М.

64746. Геохимия и минералогия урансодержащих лигнитов. Брегер, Дьюл, Рубинстейн (Geochemistry and mineralogy of a uraniferous lignite. Breger Irving A., Deul Maurice, Rubinstein Samuel), Econ. Geol., 1955, **50**, № 2, 206—226 (англ.)

Изучен минер. состав лигнитов (Л) района Хардинг в штате Южная Дакота. Чистые фракции Л содержат минимум 13,8% золы при 0,31% U в золе. До 93% U Л связано с органич. материалом и лишь 7% с минер. частью (гипс, **ярозит**, кварц, каолинит и др.). Показано, что U легко выщелачивается из Л разб. к-тами и что он не задержан в Л в процессе ионного обмена. Предполагается перенос U в форме щел. и щел.-зем. уранилкарбонатов, которые, распадаясь в условиях низких pH, в присутствии Л образуют органич. соединения (очевидно, нерастворимые при pH $>$ 2,18). Этот процесс и обусловил накопление U в углях. Никаких собственно урановых минералов в Л не установлено. Выполнен полуколич. спектральный анализ трех образцов зол; при этом обнаружены: Al, Si, Fe, Ca, Mg, Na, Mo, Ba, B, Ti, Zr, Mn, Sr, As, Ni, Co, Cr, Cu, Pb, Zn, Ga, V, Y, Sn, Sc, Ge, Be и Yb. Л. Т.

64747. К вопросу о генезисе «красковых» руд Криворожского бассейна. Федорченко В. С., Минералог. сб. Львовск. геол. об-ва при ун-те, 1955, № 9, 216—220

Автор, отрицая гидротермальную и гипергенную гипотезы происхождения так называемых «красковых» руд (состоящих из тонкодисперсной смеси гематита, гидрогётита и глинистого в-ва), приводит доказательства об-

XUM

разования этих руд из сидеритовых разностей роговиков и сланцев путем лекальной циркуляции вод. Г. В.

64748. О радиоактивности африканских фосфоритов. **Висс** (Constatations sur la radioactivité des phosphates africains Visse Léon), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 7, 545—547 (франц.)

Автор предполагает, что существует связь между отношением U к P и условиями осадкообразования фосфоритов. М. Я.

64749. Корреляция нефтяных горизонтов по методу определения микроэлементов в нефтяных золах. Злотницкая (Korelacja horyzontów rophych metodą pierwiastkow śladowych w popiołach rop. Złotnicka Jadwiga), Nafta (Kraków), 1955, **11**, № 12, 275—277 (польск.)

Из пробы нефти (0,2—0,8 *л*) отгоняют летучие составляющие при т-ре до 360°, остаток переносят при помощи $CHCl_3$ сначала в кварцевую чашку, где производят обугливание, а потом в Pt-чашку, где золу прокаливают при 550°. Спектрографич.исследования производят на спектрографе ИСП-22, экспозиция 60 сек., напряжение 220 *в*, сила тока 8 *а*, электроды из спектрально чистого угля. В золе 51 пробы из 4 скважин найдены Ni, V, Ti, Ca, Mg, Mn, Al, Sr, Cu, Cr, Ba, Zn, Sn, Co, Pb, Fe, Li, Si, U, Th, Be, Pd, Cs, Zr, Ag, B, Pt, Yb, Mo, Na, Cd, Au. Предложено разделять нефть на 3 типа в зависимости от наличия и кол-ва Zn и Sn: 1) одновременное наличие Zn и Sn, 2) наличие Zn при следах или отсутствии Sn, 3) отсутствие Zn и Sn. Н. Т.

64750. Роль микропроявлений нефтеносности в комплексном геохимическом картировании. Глоговский (Rola mikroprzejawów naftonośności w kompleksowym kartowaniu geochemicznym. Głogoczowski Jan J.), Nafta (Polska), 1956, **12**, № 1, 4—8 (польск.)

Рассматриваются явления, связанные с миграцией углеводородов нефтяных или газовых месторождений, наблюдаемые на поверхности земли. Критерием присутствия нефти является радиоактивность почвы, отношение S(свобод.) к SO_4^{2-}. Наличие анормальной концентрации J, B, V, изменение содержания хлоридов и др., изменение растительного покрова, явление вторичной минерализации указывают на возможное присутствие нефти. Для точной оценки проводят комплексное геохим. картирование в следующих целях: открытие стратиграфич. месторождений, дополнение глубинных геофиз. данных, определение положения месторождений вблизи скважины, проведение контуров месторождения, распознавание нефтеносности вблизи соляных куполов и др. См. также РЖХим, 1956, 22261. Н. Л.

64751. Следы фукоидных в формации пика Суон, юго-восточный Айдахо, Коултер (Fucoidal markings in the Swan peak formation, southeastern Idaho. Coulter Henry W.), J. Sediment. Petrol, 1955, **25**, № 4, 282—284 (англ.)

Наличие фукоидных свидетельствует о происхождении пород путем включения крупнозернистых песчаных частиц и твердых органич. остатков в студенистую органику и благодаря влиянию побочных продуктов разложения органики на процесс цементации при диагенезе. А. Г.

64752. Литология карбонатных и залегающих между ними песчано-глинистых пород нижнего карбона северо-западной окраины Подмосковного бассейна. Вишняков С. Г., Тр. Воронежск. ун-та, 1955, **39**, 17—45

В составе карбонатных пород встречаются три типа: органогенный, хемогенный и обломочный; преобладают органогенно-обломочные породы. Цементом является кальцит; кол-во его достигает 50—80%. Состав пород (в%): органич. остатки 4—50, нерастворимый остаток очень мал: 1—3 в известняках CaO 30,9—53,6: MgO 0,64—19,1; в доломитах CaO 33,82—37,5; MgO 15,1—19,0. Содержание Fe_2O_3 не превышает 0,5. Глинистые породы обогащены окислами железа, придающими им красноватую окраску; содержание Fe_2O_3 6—10; кальцит в глинах не встречается, что говорит об опреснении бассейна в период осадконакопления. В карбонатных породах наблюдается выщелоченность и сильная закарстованность, в известняках широко развита эпигенетич. доломитизация. Л. Ф.

64753. Редкие элементы в пелитовых породах. Часть I. Изменения в процессе метаморфизма. Часть II. Геохимические зависимости. Шоу (Trace elements in pelitic rocks. Part I. Variation during metamorphism. Part II. Geochemical relations. Shaw Denis M.), Bull. Geol. Soc. America, 1954, **65**, № 12, Part 1, 1151—1166; 1167—1182 (англ.)

I. Произведен спектральный анализ на содержание редких элементов 63 образцов пелитовых пород (ПП) девонского возраста из формации Литтлтон (Нью-Гемпшир). Образцы представляют все степени метаморфизма от глинистых сланцев до силлиманитовых сланцев и гнейсов. Описана методика спектрального анализа применительно к летучим и нелетучим в-вам. Установлены следующие средние содержания отдельных элементов (в 10^{-4}%): Ga 19, Cr 110, V 120, Li 110, Ni 64, Co 18, Cu 18, Sc 14, Zr 200, Y 45, Sr 710, Pb 24, Be 30, Mo 10, Sn 20, La 100, Ag 1. Ba всегда >1000. Степень метаморфизма не оказывает влияния на большинство элементов. Только содержание Pb и Li резко возрастает с ходом процесса, а содержание Ni и Cu уменьшается, что, повидимому, связано с K-метасоматозом. Проведено резкое различие по редким элементам между мафич. и фельзитовыми частями полосчатых гнейсов. Значительные изменения в составе материнских пород затрудняют вскрытие тенденций разделения редких элементов.

II. Сопоставление содержаний редких элементов в ПП формации Литтлтон с опубликованными данными для подобных пород других районов показывает, что почти для каждого элемента устанавливаются отклонения от среднего содержания в пределах от нуля до двухкратной величины. Li и Cu дают бо́льшие отклонения, причем Cu не проявляет закономерности в распределении. Ионные потенциалы говорят о том, что в глинистых (гидролизованных) осадках отложение должно происходить в следующем порядке: Ga, Cr, V, Ni, Co, Sc, Zr. Для Li, Cu, Sr, Pb возможен переход в р-р и осаждение благодаря сорбции. Устанавливается прямая зависимость между содержаниями Ni и Cr, Ni и Co, V и Cr. Содержания в глинистых породах Cr, V, Ni, Ga, Co, Sc, Cu, Zr характеризуются средней величиной между содержаниями в гранитах и диабазов. Li преобладает в сланцах. В тройных диаграммах V—Zr—Sr и Li—Zr—Ni поля гранитов, сланцев и диабазов обособляются, но перекрываются по краям. На основании этих данных сделано предположение о необходимости исправления кларков коры некоторых элементов, в частности Ga, Cr, V, Li, Pb, в сторону уменьшения. Сопоставление средних содержаний редких элементов в ПП с кларками коры говорит о том, что Li и Sr находятся в избытке в ПП, а Cu — наоборот. Большинство элементов имеет коэфф. обогащения 0,8—1,2. Л. Т.

64754. Результаты, полученные в ходе новых опытов по синтезу глинистых минералов. Энен, Робише (Résultats obtenus au cours de nouveaux essais de synthèse de minéraux argileux. Hénin S., Robichet O.), Bull. Groupe franç. argiles, 1955, **6**, № 1, 19—22 (франц.)

В процессе синтеза магниевых силикатов изучалось влияние отношения Si : Mg, pH и конц-ии посторонних примесей на состав полученных продуктов. Установ-

XUM

лено, что состав основного р-ра в определенных пределах ($SiO_2 : MgO = 0,06—1,4$) мало влияет на состав полученных продуктов. Силикаты типа монтмориллонита образуются только при pH 8 и выше. Прибавление $CaCl_2$ задерживает образование магниевого силиката Na_2CO_3, смещая pH в основную область, вызывает образование колл. осадка. Синтез алюмомагниевых силикатов затруднителен, хотя и представляет большой интерес. Авторам удалось получить продукты, родственные монтмориллониту, слюде и антигориту. Л. А.

64755. **Формы и структуры почвенных глиногипсовых накоплений. С а г у н о в В. Г.,** Изв. АН КазССР, сер. геол., 1955, № 19, 101—108 (рез. казах.)

Почвенный гипсовый горизонт может содержать гипс в широких пределах (3—90%); накопление гипса является следствием процесса засоления почв и грунтов в сухом и жарком климате. Отмечено, что в глиногипсовых почвах $CaSO_4$ встречается в виде столбчатых кристаллов, образующих друзы, щетки, налеты и корочки. Л. Ф.

64756. **К исследованию бентонитовых глин западных областей Украины. П о л у э к т о в а Е. Ф.,** Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, вып. 29, 78—87

Получены кривые обезвоживания, термич. дифференциальные кривые и выполнены хим. анализы глин из Горбского (**I, II, III**), Листвинского (**IV**), Пачаевского (**V**), Бережанского (**VI**), Меринковского (**VII**) месторождений и, для сравнения с ними,— гумбрина из Кечнары, ГрузССР, и отмучённого каолина из Глуховцев, УССР. Все глины, за исключением каолина, относятся к монтмориллонитовой группе: **I—IV** и **VI** в основном состоят из монтмориллонита, **V, VII** — из байделлита (?). Постоянное содержание Fe_2O_3 (3,51—6,15) в **I — VII**, при отсутствии характерных эффектов на кривой нагревания, указывает на связь Fe^{3+} с кристаллич. решеткой глинистых минералов. Обсуждаются возможные области применения названных глин. Г. В.

64757. **Глинистые минералы в почве на диоритах. Часть 1. Выветривание минералов. М а с у и** (Clay minerals in soil derived from granodiorite. I. Weathering of constituent minerals. M a s u i J u n i c h i), 日本土壤肥料學雜誌, Нихон додзехирегаку дзасси, J. Sci. Soil and Manure, Japan, 1955, **25**, 268—272 (япон.)

Изучены минералы в песчаных фракциях, полученных осаждением и центрифугированием 6 проб почв. Органич. в-во разрушали 6%-ной H_2O_2 с добавлением NaOH до pH 8,5. Состав почвы — продукты выветривания диорита с небольшим кол-вом вулканич. пепла из пироксенового андезита. На ранней стадии выветривания в щел. среде образуется роговая обманка, затем биотит, олигоклаз и ортоклаз. С выщелачиванием скорость процесса понижается.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 13, 9202. Yutaka Kamoshita

64758. **Глинистые минералы в почве на диоритах. Часть II. Минеральный состав глинистой фракции. М а с у и** (花崗閃綠岩土壤中の粘土鑛物に就いて.第2報 粘土分の鑛物組成に就いて. 增井淳一). 日本土壤肥料學雜誌, Нихон додзехирегаку дзасси, J. Sci. Soil and Manure, Japan, **26**, № 1, 15—19 (япон.; рез. англ.)

В-ва, входящие в состав фракций <0,2 μ и от 0,5 до 1,0 μ, были изучены рентгеноструктурным, хим. и термич. методами. Обнаружены следующие минералы: монтмориллонит, галлуазит, каолинит, измененный иллит и др. На ранней стадии выветривания диорита происходило образование монтмориллонита, а затем галлуазита и каолинита. В тонкой фракции содержание галлуазита много выше, чем каолинита. Последний, напротив, преобладает в грубых фракциях. Продуктом выветривания биотита был иллит. А. Ф.

64759. **Исследование венгерских бокситов. К и ш ш** (Recherches sur les bauxites de la Hongrie. K i s s J.), Acta geol. Acad. sci. hung., 1955, **3**, № 1-3, 45—88 (франц.; рез. русс.)

Химические анализы бокситов (окрестности дер. Гант) показали, что они состоят из бёмита, каолинита и незначительного кол-ва гидраргиллита. Содержание (в %): SiO_2 2,55—31,40; Al_2O_3 48,7—62,57; Fe_2O_3 6,08—20,91; в пизолитовом боксите наблюдается уменьшение SiO_2 и Al_2O_3 и увеличение Fe_2O_3 до 49,54. Обнаружен в незначительном кол-ве Au. Бокситы являются продуктом выветривания метаморфич. пород кислого и основного состава, отлагавшимся вдоль берегов, где он многократно перемывался, что привело к возникновению его разнообразных типов. Л. Ф.

64760. **Химическое выветривание силикатов при формировании почвы. Ф и л д с и С у и н д е й л** (Chemical weathering of silicates in soil formation. F i e l d e s M., S w i n d a l e L. D.), New Zealand J. Sci and Technol., 1954, **B36**, № 2, 140—154 (англ.)

Использованы результаты изучения глинистых минералов в почвах Новой Зеландии для систематизации представлений о процессах выветривания. Первичные силикатные минералы расположены по степени их устойчивости к выветриванию. Показаны постепенные переходы формирования последовательных второстепенных минералов. В. К.

64761. **Химическое изучение почв Морбихана. Ж о л и в е** (Examen chimique des sols du Morbihan. J o l i v e t E.) Bull. Assoc. franc. étude sol, 1955, № 68, 250—253 (франц.)

Приведены результаты 309 анализов почв Морбихана, образовавшихся на различных геологич. формациях: кембрийских сланцах, кристаллич. сланцах, гранулитах, третичных глинах, четвертичном аллювии. Для 70% изученных почв кол-во колл. фракции составляет >80%, pH 5,6, органич. N 0,2%; усвояемого P_2O_5 (на 1 *кг* колл. фракции) <0,2%; для 60% почв усвояемого K_2O<0,2%. Характер геологич. формаций мало влияет на состав образующихся на них почв. Наибольшая кислотность и наибольшее содержание гумуса наблюдается в почвах, образовавшихся на гранулитах. Содержание P_2O_5 и усвояемого K_2O находится в зависимости от степени удобрения почвы. В. К.

64762. **Сообщения о конференции по геологии Юго-Востока в октябре 1955 г. П е т р а ш е к** (Vorträge der Südostgeologischen Tagung. Leoben, 14. bis 16. Oktober 1955. Vorword. P e t r a s c h e k W. E.), Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1956, **101**, № 2, 21 (нем.)

64763. **Работа отдела геохимических исследований Геологического управления США. Л а в р и н г** (Work of the Geochemical Exploration Section of the U. S. Geological Survey. L o v e r i n g T. S.), Mining Engng, 1955, **7**, № 10, 963—966 (англ.)

Обзор основных направлений в геохим. исследованиях, проводимых Геологическим управлением США. Разрабатываются следующие основные проблемы. 1. Быстрые и чувствительные аналитич. методы определения следов металлов и других редких элементов в породах, почвах, водах, особенно для U, Bi, Cr, Hg (для U и Bi разработка методов фактически закончена). Хорошие методы существуют также для Cu, Zn, Pb, Ni, Co, As, Sb, W, Mo, Ag, Nb, Ge, V, Ti, Fe, Mn, S, P. 2. Связь геохим. аномалий в растительных материалах с геохим. распределением элементов в почвах, окружающих данные растения. 3. Изучение механических аллювиальных и гляциальных ореолов рассеяния около известных рудных тел. 4. Поведение рудных металлов при выветривании. 5. Поведение рудных металлов в процессе магматич. дифференциации. 6. Рассеяние металлов в первичных ореолах во вмещающих породах

ХИМ

около рудных тел. 7. Региональное и местное распределение металлов в поверхностных и грунтовых водах на минерализованных и на безрудных площадях. Основная цель при поисковых работах — выявление положительных и отрицательных геохим. аномалий как первичных, так и вторичных, т. е. отклонений содержания данных элементов от средних значений (фона). Библ. 31 назв. Л. Т.

64764. **Геохимические исследования вблизи Дюссельдорфа. Арнольд** (Hydrochemische Studien im Düsseldorfer Raum. (Auszug) Arnold Hellmut), Geol. Jahrb., 1955, 69, 481—489 (нем.)

64765. **Море как источник химического сырья, и использование этого сырья в Югославии. Сабьончелло** (O kemizmu mora i njegovom iskorištavanju kod nas. Sabioncello Petar), Kemija u Industriji, 1955, 4, № 10, N-1—N 5 (серб.-хорват.)

64766. **Круговорот фосфора в водоемах. Винберг Г. Г.,** Природа 1955, № 2, 86—88

Описаны и рассмотрены результаты изучения круговорота фосфора при помощи изотопа фосфора P^{32}, проведенного на небольших североамериканских и канадских озерах. Установлено, что P^{32} чрезвычайно быстро аккумулируется планктоном. Переход фосфора из поверхностных слоев ила в воду осуществляется в форме хорошо растворимых закисных соединений Fe, что возможно лишь при наличии анаэробных условий в придонном слое водоема. Б. С.

64767. **Химия почвенных вод и осадочные породы. Бексман** (Grundwasserchemismus und Speichergestein. Becksmann Ernst), Z. Dtsch. Geol. Ges., 1954 (1955), 106, № 1, 23—35 (нем.)

Между водой и водовмещающими породами, вследствие их длительного тесного контакта друг с другом, наступает хим. равновесие. Приводятся некоторые примеры из практики северных курортов, когда содержание CO_2 в водах зависит от состава почв и жизнедеятельности почвенных бактерий, содержание Fe, Mn и O_2 — от состава осадочных пород и условий водообмена и т. д. Высказывается мысль о том, что при классификации грунтовых вод следует учитывать как их хим. состав, так и состав вмещающих пород. С. К.

64768. **Трещинные воды кристаллически-сланцевой толщи криворожской серии пород и возможная роль их в рудообразовании. Нотаров В. Д.** В сб.: Геология и генезис руд. Криворожск. железоруд. бассейна. Киев, 1955, 202—210

В докембрийских породах Криворожского бассейна выделяются 3 гидродинамич. зоны: 1) верхняя — активной циркуляции, с гидрокарбонатно-сульфатными водами, которые дренируются местной гидрографич. сетью, и наличием трещиноватости, созданной процессами выветривания; 2) средняя, находящаяся ниже местного базиса эрозии,— замедленной циркуляции, с хлоридно-сульфатными водами и трещиноватостью, вызванной тектонич. процессами; 3) нижняя, находящаяся ниже нулевого базиса эрозии,— пассивного водообмена, с хлоридно-натриевыми водами и наличием в основном трещин напластования. С глубиной содержание хлоридов возрастает, а сульфатов и гидрокарбонатов падает. В вертикальном разрезе трещинные воды в зависимости от минерализации дифференцируются в виде хим. зон, так как в силу повышенного уд. веса ионы Cl^- и SO_4^{2+} интенсивно мигрируют на глубину. Граница пресных и соленых вод имеет неровную поверхность, зависящую от тектонич. особенностей участков. Такого же рода увеличение минерализации с глубиной наблюдалось после 67—390 дней стояния в трубках, загруженных породой, куда наливалась пресная вода, затем шахтная вода типа рассолов и, наконец, искусственно приготовленный рассол. С. К.

64769. **Исследование натечной воды. Хок** (Sinterwasser-Untersuchung. Hock Rudolf), Höhlenkundl. Mitt., 1955, 11, № 1,3 (нем.)

Описание физ. и хим. свойств и микрофлоры пробы рудничной воды, отобранной на глубине 80 *м* в боковой шахте «Чертоз котел» в Мариацелле (Австрия). Показатель преломления 1,3338, pH 5,5. Электропроводность в интервале 14—28° составляет 3,00—4,15·10^{-4} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Хим. состав (*мг/л*): CO_3^{2-} 61,2; HCO_3^- 124,0; Ca^{2+} 72,0; Mg^{2+} 7,3. Г. В.

64770. **Анализы вод минерально-лечебного значения, Ланжарон (Гренада). Касарес** (Analisis de las aguas minero-medicinales de Lanjarón (Granada). Casares R.), An. bromatol., 1954, 6, № 1, 55—72 (исп.)

Приводятся данные хим. анализов 5 источников. Т-ра 16,8—19,4°; радиоактивность 4,652·10^{-10} — 3,229·10^{-8} *кюри/л*; эманация радона 9,264·10^{-15} — 51,228·10^{-10}*г/л*. В 4 источниках хим. анализы показали присутствие Cl, Br, J, SO_4, SiO_2, B, HCO_3, As, Mn, Al, Ca, Mg, K, Na, Li; в пятом — Mn, Al, Mg, Ca, Na, K, Li, Cl, SO_4, SiO_2, HCO_3. Газовый состав: N_2, CO_2, небольшие кол-ва O_2. Л. Ф.

64771. **Химико-геологическая карта минеральных источников земли Северный Рейн-Вестфалия. Замечания к карте и номенклатуре и определение понятия минеральных вод. Фрикке** (Eine chemisch-geologische Karte der Mineralquellen Nordrhein-Westfalens. Bemerkungen zur Karte und zur Nomenklatur und Begriffsbestimmung der Mineralwässer. Fricke Karl), Geol. Jahrb. 1955, 69, 491—499 (нем.)

64772. **Физико-химическое изучение тбилисских термальных вод. Эристави Д. И., Китуашвили Н. А.,** Тр. Груз. политехн. ин-та, 1955, № 5 (40), 56—67 (рез. груз.)

Исследованные 6 скважин и два источника термальных (до 45°) вод Тбилиси (ВТ) делятся на две группы: 1) нейтр. (или слабощел.) воды буровой № 6 и источника Гогило (минерализация 741, 4; 1096,9 *мг/л*, т-ра сравнительно пониженная 26,8; 28,0°); 2) щел. ВТ со слабой минерализацией (306,1 — 442,4 *мг/л*). Предполагается, что ВТ — смешанного происхождения. Содержание (в *г/л*): Cl 0,0532 — 0,2769; SO_4 0,0419—0,3081; HCO_3 0,0338—0,1191; Na+K 0,0740—0,1545; Mg 0,0026—0,0445; Ca 0,0060—0,1700. С увеличением общей минерализации возрастает уд. электропроводность. Определяли pH(со стеклянным электродом с точностью до 0,01) и окислительно-восстановительный потенциал. ВТ первой группы обладают восстановительными свойствами; pH 7,31—7,45. ТВ второй группы имеют окислительные свойства; pH 8,22—8,95. М. Г.

64773. **Химические и физические явления в инфильтрующихся грунтовых водах. Нёринг** (Chemische und physikalische Erscheinungen bei infiltriertem Grundwasser. Nöring Friedrich), Z. Dtsch. Geol. Ges., 1954 (1955), 106, № 1, 11—15 (нем.)

У берегов рек образуется зона смешения речных и почвенных вод, ширина которой зависит от соотношения уровней воды в реке и почве, от скоростей течения и проникновения вод в почву и других факторов. При инфильтрации вод в породы, содержащие пирит, марказит и т. п., а также органич. в-ва, происходит их окисление растворенным в воде O_2, что приводит к появлению в воде железа и других катионов и к возрастанию постоянной и временной жесткости, так как получающиеся при окислении H_2SO_4 и CO_2 образуют с Ca и Mg почв растворимые кислые соли. При рассмотрении процессов инфильтрации следует учитывать также пока малоизученное явление закупорки почвенных пор взвешенными в воде в-вами. С. К.

XUM

64774. К вопросу о происхождении солевого состава карстовых вод. Дуров С. С., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 1, 106—111

Отмечается большая роль возникающей при окислении сульфидов серной к-ты и действия ее на карбонатные породы, в результате чего выделяется эквивалентное кол-во углекислоты, которая, в свою очередь, растворяет карбонатные породы, усиливая при этом разрушающее действие H_2SO_4. Указывается на образование сульфатов Ca, Mg и Na в результате действия H_2SO_4 на горные породы. Ч. К.

64775. О подземных водах в долинах Ринкон и Месила и смежных районах в Нью-Мексико. Коновер (Ground-water conditions in the Rincon and Mesilla Valleys and adjacent areas in New Mexico. Conover C. S.), Geol. Survey Water-Supply Paper, 1954, № 1230, V, 200 p. (англ.)

Приводятся сведения о запасах и режиме подземных вод, климате, топографии района. Описана геология и дана гидрогеологич. характеристика района: коэфф. фильтрации пород, водообильность, уклоны зеркала под влиянием ирригации, инфильтрации атмосферных осадков и транспирации, изменение хим. состава воды с глубиной и по площади района. Д. Ш.

64776. О методе обработки и графического обобщения материалов по химизму подземных вод. Давыдов И. Я., Докл. АН АзССР, 1955, **11**, № 11, 777—782 (рез. азерб.)

Для изучения хим. состава подземных вод автор предлагает 3 типа графиков, где по оси ординат в линейном масштабе откладывается весовое содержание ионов (в *г/л*; *мг-экв/л*; экв.%), а по оси абсцисс в логарифмич. масштабе плотный остаток воды. Линии содержания отдельных ионов имеют характер ломаных кривых, точка перелома отображает момент изменения в пропорциональности прироста иона. Отмечено, что для HCO_3 прирост прекращается при конц-ии 1 *г/л*, Ca ~10 *г/л*, для остальных ионов — по-разному в отдельных гидрохим. районах. Л. Ф.

64777. К определению глинистых минералов с помощью электронного микроскопа. Нёйвирт (Zur Bestimmung der Tonminerale mit dem Elektronenmikroskop. Neuwirth Erich). Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt., 1956, **5**, № 4, 347—361 (нем.)

64778 К. Метод исследования илистых минералов при помощи красителей и его применение в литологии. Веденеева Н. Е., Викулова М. Е. Перев. с русс. (Metoda bad[illegible]ia minerałów ilastych za pomocą barwników i jej zastosowanie w litologii. Wiedieniejewa N. E., Wykułowa M. E., Tłum s ros. Warszawa, Wydawn. Geol., 1954, 47 s. il., 4,50 zł.) (польск.)

64779 Д. Литолого-минералогическая характеристика и условия образования аргиллитов продуктивной толщи Донбасса. Нырков А. А. Автореф. дисс. канд. геол.-минералог н., Новочеркас. политехн. ин-т, Новочеркасск, 1956

См. также: Структура и состав минералов 64284, 64317—64319, 64344, 64382, 64391. Методы анализа минералов, руд, почв и природных вод 65221, 65222, 65225, 65259, 65261, 65267, 65278, 65281, 65286, 65300, 65301, 65304, 65307, 65315, 65332—65334, 65338, 65342, 65352, 65881, 65997. Синтез минералов 64696. Др. вопр. 64052, 64316, 64631, 64635, 65324, 65690, 65697, 65699; 18846Бх, 19238Бх, 19409Бх, 19408Бх

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

64780. Структура некоторых дифенилциклопентенонов. Аллен, Ван-Аллан (The structure of certain diphenylcyclopentenones. Allen C. F. H., Van Allan J. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2315—2317 (англ.)

На основании критич. рассмотрения литературных данных и УФ-спектров (приведены $\lambda_{макс}$ для 13 в-в) авторы пришли к заключению, что соединения, известные ранее как производные 3,4-дифенилциклопентен-3-она-1 (Japp F. R., J. Chem. Soc., 1887, **51**, 420; 1897, **71**, 123), являются на самом деле производными 3,4-дифенилциклопентен-2-она-1. На основании этого уточняется также строение хлоркетонов этого ряда, синтезированных ранее: 4-хлор-3,4-дифенилциклопентен-2-она-1, 5-хлор-2,3-дифенилциклопентен-2-она-1, 2-хлор-3,4-дифенилциклопентен-2-она-1. Г. С.

64781. Исследования в области таутомерных соединений. XX. О подвижности водородных атомов метильных групп нитротолуолов. Порай-Кошиц А. Е., Чижевская И. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 842—847

Изученная ранее (Ж. общ. химии, 1937, **7**, 120) способность соединений с подвижными H-атомами CH_3-группы вступать в р-цию конденсации с фталевым ангидридом (**I**) (фталоновая р-ция) ныне распространена на нитропроизводные толуола. 2,4-динитро-(**II**) и 2,4,6-тринитротолуол реагируют с **I**, давая 3-(2′,4′-динитробензилиден)- и 3-(2′,4′,6′-тринитробензилиден)-фталид (**III** и **IV**). Мононитротолуолы (орто и пара) не конденсируются с **I**. Показана способность **II** к перегруппировке в изомерное производное фенилиндандиона-1,3. Восстановление **III** и **IV** дает *о*-бензоилен-1,2-(6′-амино)-индол (**V**) и *о*-бензоилен-1,2-(4′,6′,-диамино)-индол (**VI**); строение последнего подтверждено встречным синтезом из 4,6-динитротолилфталимида. Полученные аминопроизводные *о*-бензоилениндола были использованы в качестве диазосоставляющих для синтеза азокрасителей. **III** получен нагреванием 9,1 *г* **II** и 7,4 *г* **I** в 50 *мл* диметиланилина (1,5—2 часа), выход 72%, т. пл. 252° (из ацетона). Аналогично синтезирован **IV**, выход 40,0%, т. пл. 247° (из ацетона). Нагревание **III** с водн. р-ром NaOH дает с выходом 90% 2′,4′-динитродезоксибензоинкарбоновую-2 к-ту (**VII**), т. пл. 177—179° (из водн. сп.); оксим, т. пл. 212° (из сп.); метиловый эфир, т. пл. 193—194°. При нагревании **VII** до 185—190° получен исходный **III**. Из реакционной смеси 6,2 *г* **III**, 0,8 *г* Na и 50 *мл* абс. CH_3OH выделен 2′,4′-динитрофенилиндандион-1,3, т. пл. 243° (из сп.); диоксим, т. пл. 221° (из сп.), который восстановлением Sn переведен с выходом 70% в хлоргидрат 2′,4′-диаминофенилиндандиона-1,3 (т. пл. основания 144—149°). Последний при дезаминировании $NaNO_2$ дает фенилиндандион-1,3. 5 *г* **III** восстанавливали Sn в конц. HCl до обесцвечивания р-ра. Sn удаляли, пропуская H_2S, после чего р-р выпаривали на водяной бане и получали хлоргидрат-**V**, аморфное в-во, т. пл. 261—262°. Аналогично получен хлоргидрат-**VI**, т. пл. 287—289°. Сообщение XIX см. РЖХим, 1956, 25496. Г. Б.

64782. Исследования в области таутомерных соединений. XXI. Таутомерия производных дипиразолонилфенилметана. Порай-Кошиц А. Е., Порай-

ХИМ

Кошиц Б. А., Липина Н. Г., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 872—877

Рассматривается влияние характера и положения заместителя в альдегидном остатке на кетоенольную таутомерию белого и желтого дипиразолонил-*м*-нитрофенилметанов, причем белый продукт является енолом, желтый — кетоном (ср. РЖХим, 1956, 25496). Проведена конденсация 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (**I**) с C_6H_5CHO (**II**), о-(**III**), *м*- и *п*-$O_2NC_6H_4CHO$, о-,*м*- и *п*-HOC_6H_4CHO (**IV, V, VI**) и о-, *м*- и *п*-Cl C_6H_4CHO (**VII, VIII, IX**). В большинстве случаев кетоны и енолы могут быть выделены в виде устойчивых соединений, переходящих друг в друга при определенных условиях. Заместители в мета-положении благоприятствуют устойчивости обоих таутомеров, заместители в орто- и пара-положениях благоприятствуют устойчивости одного из них; NO_2-группа способствует устойчивости кетонного таутомера, OH- и Cl-группы — енольных таутомеров. Для р-ции конденсации во всех случаях было взято 0,01 моля **I** и 0,005 моля альдегида. При нагревании **I** с **III** в спирте получен желтый продукт, т. пл. 225° (выход колич.), который при растворении в 10% NaOH и подкислении CH_3COOH дает с выходом 95% белый продукт, т. пл. 203—205° (из абс. сп.). Взаимодействие **I** с **V** в 96%-ном спирте дает с выходом 85% белый продукт, т. пл. 181° (из сп.); желтый продукт: а) кипячение реагентов с 70% CH_3COOH, выход 94%, т. пл. 152° (из 70%-ной CH_3COOH), б) кипячение белого продукта в спирте, выход колич., т. пл. 152°. Аналогично получены продукты р-ции с **VI**: белый, выход 85%, т. пл. 162° (из абс. сп.), и желтый, выход 85%, а по методу б) ~100%, т. пл. 216° (из 70%-ной CH_3COOH). **I** с **IV** дает белый продукт (в р-ре сп.), выход 80%, т. пл. 226° (из абс. сп.), который при кипячении в 70%-ной CH_3COOH переходит в желтый, т. пл. 223°. Из **I** и **VIII** получены аналогично белый продукт (выход 98%, т. пл. 149° (из сп.)) и желтый (по методу а), выход 68%, т. пл. 216° (из 70%-ной CH_3COOH). С **II**, **VII** и **IX** удалось получить только белые продукты с т. пл. 174, 231 и 208° (все из сп.) соответственно. В последнем случае выход почти колич. Г. Б.

64783. Таутомерные формы камфохинона в растворе. Модьяно (Les formes tautomères de la camphoquinone en solution. Modiano J.), Ann. chimie, 1955, 10, juill.-août, 541—589 (франц.)

Различными методами (поляриметрич., спектроскопич., полярографич. и др.) исследовано поведение камфохинона (**I**) в ряде р-рителей. Приведены кривые зависимости вращательной способности (ВС) по времени. Р-ры **I** в водн. и безводн. C_2H_5OH, в CH_3OH, C_3H_7OH и $C_6H_5CH_2OH$ обнаруживают явление мутаротации. Использование для определения ВС волн различной длины (5893 и 5460 А) позволило построить диаграмму Дармуа (Darmois, Ann. Chem. et Phys., 1911, **22**, 247) и обнаружить присутствие в р-ре таутомерной формы (**ТФ**) **I**, также обладающей оптич. активностью. Присутствие второго компонента подтверждено криоскопией спирт. р-ров **I**. Р-ция **I**⇄**ТФ** подчиняется ур-нию первого порядка. Мутаротация не наблюдается в р-рах **I** в ацетоне, этилацетате, бензальдегиде, циклогексане и в эфире. Однако ВС этих р-ров зависит от конц-ии **I**. Кривые зависимости ВС от конц-ии **I** (а также камфоры) в эфире имеют максимум и минимум, причиной этого, возможно, является взаимодействие между **I** и р-рителем или же образование водородной связи. Незначительное изменение ВС р-ра **I** в *м*-крезоле, по-видимому, объясняется образованием комплекса. Кол-во **I**, перешедшего в **ТФ** в равновесном спиртовом р-ре, по данным спектроскопии в видимой области равно 17%. Эта же величина получена (для р-ров в 100 раз более концентрированных) из полярометрич. данных. УФ-спектры исходного и равновесного р-ра **I** в спирте сходны, но для равновесного р-ра отмечено уменьшение поглощения между 2660 и 2900 А и увеличение между 2900 и 3500 А. Наибольшая разница наблюдается в области 3100—3200 А, где поглощение, повидимому, обусловлено присутствием **ТФ**. Если к р-ру добавлять водн. р-р щелочи, эта полоса по мере возрастания pH становится более резкой. При достаточно большом кол-ве щелочи абсорбция становится постоянной; максимум поглощения лежит при 3240 А. При добавлении концентрированной водн. щелочи к насыщ. р-ру **I** в спирте р-р полностью обесцвечивается и выпадает белый кристаллич. осадок, который может быть отделен и из которого гидролизом при 199° можно получить исходный **I**. При этом **I** не подвергается рацемизации. Рентгеновское исследование осадка подтверждает, что он является индивидуальным хим. соединением, а не смесью **I** со щелочью. Сравнение ИК-спектров р-ров камфоры и **I** в вазелиновом масле показало, что введение >CO-группы в α-положение к карбонильной группе камфоры не вызывает заметного смещения соответствующей полосы. Аналогичное явление обнаружено при сопоставлении ИК-спектров метилэтилкетона и диацетила. Появление полосы C—OH невозможно заметить вследствие маскирующего поглощения р-рителя, поэтому ИК-спектры не могут быть использованы для наблюдения мутаротации в спирт. р-рах. ИК-спектры р-ров **I** в монобензиламине и в пиперидине весьма сходны. Полярографич. восстановление **I** в среде с pH от 4 до 11 требует затраты электронов и приводит к оксикамфоре. В сильно щел. среде (pH>12), где преобладает **ТФ**, расходуется один электрон и образуется пинакон. Подробно рассмотрен вопрос о возможной структуре **ТФ** и показано, что предположения об образовании ацеталя, полуацеталя или эпоксида не согласуются с совокупностью эксперим. данных. Таким образом, **ТФ** следует приписать енольное строение, обусловленное миграцией подвижного водорода, находящегося в положении 4. Однако появление двойной связи в молекуле **I** вызывает значительную деформацию валентных углов и, следовательно, большую «хрупкость» молекулы, что объясняет невозможность выделения енольной формы и неудачу попытки ее бромометрич. определения. Исследовано действие окислительной системы Br — $HgSO_4$ на α-дикетоны и показано, что при этом имеет место окисление путем внедрения атома кислорода между углеродами CO-групп с образованием ангидрида, дикарбоновой к-ты или двух молекул к-ты. Р-ция протекает количественно и может быть использована для определения α-дикетонов. Г. Б.

64784. Производные тиапирана. V. Моносульфинильный и моносульфонильный аналоги флороглюцина. Фенел, Пол (Thiapyran derivatives. V. The monosulfinyl and monosulfonyl analogs of phloroglucinol. Fehnel Edward A., Paul Albert P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4241—4244 (англ.)

Синтезированы 1-окись (**I**) и 1,1-диокись (**II**) тетрагидротиапирандиона-3,5 для доказательства предположения о том, что они могут переходить в таутомерные формы (**III** и **IV**) по аналогии с почти необратимым прототропным превращением циклогексантриона-1,3,5 в флороглюцин (**V**). **I** и **II** получены ступенчатым окислением тетрагидротиапирандиона (**VI**) надбензойной к-той (**VII**) по схеме: $CH_3COCH_2Cl + NaSCH_2COOCH_3 \rightarrow CH_3COCH_2SCH_2COOCH_3 \rightarrow OCCH_2SCH_2COCH_2$ (**VI**)→ →**I**→**II**. Изучение кислотных констант и УФ-спектров поглощения (в сп.; приводятся кривые спектров) продуктов указывает на то, что в водн. и спирт. р-рах существуют лишь моноенолы и соответствующие анионы енолятов **I** и **II**. В отличие от **V**, слабо ионизованного, **VI** и обе его окиси являются довольно сильными одноосновными к-тами, напоминающими в этом отношении

β-дикетоны, напр., 5,5-диметилциклогександион-1,3 (VIII). Кислотные свойства их убывают в ряду II>I>VI>VIII, что соответствует уменьшению электронно-притягивающей силы групп SO_2>SO>S>CR. Подтверждением существования I и VI в виде моноенолов служит также способность их к образованию с CH_2N_2 моноэфиров, которые кислотными свойствами не обладают, не реагируют с водн. р-ром $NaHCO_3$ и не дают цветных

р-ций с р-ром $FeCl_3$. К перемешиваемому в атмосфере N_2 р-ру алкоголята из 23 *г* Na и 400 *мл* абс. CH_3OH при 0° быстро прибавляют 106 *г* метилтиогликолята, затем постепенно вводят 92,5 *г* хлорацетона, перемешивают 15 мин. при 20° и кипятят 15 мин., получают с выходом 71% метилацетонилмеркаптоацетат (IX), т. кип. 110—115°/5 *мм* (в токе N_2); семикарбазон, т. пл. 124,5—125,5° (из этилацетата). При интенсивном перемешивании в 500 *мл* сухого C_6H_6 вводят (6°, 30 мин.) 48,6 *г* IX и тонкоизмельченный CH_3ONa (из 13,8 *г* Na), через 30 мин. смесь выливают в р-р 60 *мл* конц. HCl в 400 *мл* воды (0°), экстрагируют $CHCl_3$, сушат $MgSO_4$ и упаривают в вакууме (20°, N_2) досуха, выход VI 60%, т. пл. 80—81° (из бзл.). Обработка р-ра 1,3 *г* VI в 12 *мл* 50%-ного спирта 0,32 *г* бензальдегида с 3 каплями пиперидина приводит к 4,4-бензилиден-*бис*-(тетрагидротиапирандиону-3,5), выход 0,95 *г*, т. пл. 212—213° (разл.; из CH_3OH). Действуя 1,5 *г* CH_2N_2 в 50 *мл* сухого эфира на эфирную суспензию 3,9 *г* VI при 0—5° получают монометиловый эфир енола VI (X), выход 68%, т. пл. 64—65° (из лигр.). Р-р 18,2 *г* VI в 200 *мл* $CHCl_3$ окисляют при 0° р-ром VII (20,7 *г* в 288 *мл* $CHCl_3$), выход I 93%, т. пл. 118—118,5° (разл.; из сп.-петр. эф.). Аналогично X из 4,38 *г* I и эфирного р-ра ~2,8 *г* CH_2N_2 получают метиловый эфир енола I, выход 81%, т. пл. 128—129° (разл.; из бзл.). При дальнейшем окислении 2,19 *г* I в ацетоне 2,1 *г* VII в том же р-рителе (15 мин. нагревание до кипения, удаление ацетона в вакууме под N_2) образуется II, выход 80%, т. пл. 184—186° (разл.; из этилацетата, высаживание петр. эф.). Сообщение IV см. РЖХим, 1954, 35835. Ю. С.

64785. Смешанные эфиры арилсульфонимидофосфорных кислот и изомерия невращающегося тетраэдра. Кирсанов А. В., Шевченко В. И., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 1, 74—78

Для решения вопроса о существовании изомерии невращающегося тетраэдра изучены смешанные эфиры арилсульфонимидофосфорных к-т типа $ArSO_2N = P(OR)(OR')(OR'')$ (I) и $ArSO_2N = P(OR)_2(OR')$ (II). При ординарной связи — $N^- — P^+ \equiv$ I должны существовать в виде двух оптически активных антиподов и одного рацемата, а II не должен иметь изомеров. При наличии двойной связи $—N = P \equiv$ возникает новый вид изомерии, обусловленной затруднением вращения тетраэдра, образованного заместителями при атоме P. Тогда I должны иметь шесть оптически активных изомеров и три рацемата, а II — два оптически активных изомера, один рацемат и одно *мезо*-соединение. При частичной поляризации двойной связи число изомеров будет зависеть от степени этой поляризации. Смешанные эфиры типа I и II получены действием Na-солей хлорамидов сульфокислот на эфиры фосфористой к-ты в р-ре CCl_4. $ArSO_2NNaCl + P(OR)(OR')(OR'') \rightarrow NaCl + ArSO_2N = P(OR)(OR')(OR'')$, выходы почти колич. Синтезированы (с выходом >92%) *м*, *м*-, *о*, *п*-, *о*, *м*-дикрезилфениловые эфиры фенил-, *о*-толил- и -нафтилсульфонимидофосфорных к-т. Только один *о*, *м*-дикрезилфениловый эфир фенилсульфонимидофосфорной к-ты получен в виде двух изомеров — жидкого и кристаллич. (т. пл. 57—59°, выход 25—35%), что может быть объяснено изомерией невращающегося тетраэдра. А. К.

64786. Дальнейшие исследования нестабильной оптической активности в ряду N-бензоилдифениламинкарбоновых кислот. Гаррис, Поттер, Тернер (Further studies on unstable optical activity in the N-benzoyldiphenylaminecarboxylic acid series. Harris (née Jamison) Margaret M., Potter W. G., Turner E. E.), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 145—154 (англ.)

Продолжены исследования нестабильной оптич. активности N-бензоилдифениламинкарбоновых к-т (Jamison, Turner, J. Chem. Soc., 1937, 1954; 1938, 1646; 1940, 264). Изучено дополнительно 6 к-т ф-лы I. Показано, что оптич. активность таких соединений вызывается не асимметрией атома N, а затрудненностью вращения арилов вокруг N—C-связей. Вращение для соединений, замещ. в орто-положениях обоих бензольных ядер, возможно лишь при синхронном повороте арилов. В случае замещения в пара-положениях или в орто-положении только одного бензольного кольца свободное вращение возможно и оптич. активность отсутствует. Так, N-бензоилдифениламинкарбоновая-4 и N-бензоил-4'-хлордифениламинкарбоновая-4 к-ты не проявляют оптич. активности и не могут быть разделены на антиподы с помощью оптически активных оснований. Не обнаружена оптич. активность и в случае N-бензоилдифениламинкарбоновой-2 к-ты (Iа). Замещ. в орто-положении дифениламинкарбоновые-2 к-ты могут проявлять оптич. активность, о чем свидетельствует мутаротация р-ров алкалоидов в присутствии этих к-т (р-ритель $CHCl_3$ или хлф. + 2,4% сп.). Мутаротация объясняется постепенным установлением равновесия между диастереомерными формами образующихся солей (так называемое «асимметрич. превращение первого порядка», АП-1). Равновесие может быть сдвинуто полностью в сторону одной из форм (асимметрич. превращение второго порядка, АП-2), при разложении таких солей можно выделить оптически чистые формы к-т. Константы скорости АП-1 и рацемизации значительно изменяются в зависимости от кол-ва молей к-ты, приходящихся на 1 моль основания, с изменением этого соотношения иногда меняется и знак вращения. Это явление объяснено образованием агрегатов из нескольких молекул к-ты с 1 молекулой алкалоида, подтвержденное криоскопич. данными (в $CHBr_3$), а также фактами значительного повышения растворимости к-т в $CHCl_3$ в присутствии небольших кол-в алкалоидов. На основе полученных кинетич. данных (константы рацемизации) сделаны обобщения о сравнительной устойчивости вращения в зависимости от строения к-т. Для 6'-X-N-бензоил-6-метилдифениламинкарбоновых-2 к-т устойчивость растет в ряду: X = H<CH_3<F<Cl<Br (Iб, Iв, Iг, Iд). В ряду 6-хлор-4-Y-N-бензоил-6-метилдифениламинкарбоновых-2 к-т устойчивость растет в порядке Y=CH_3<H<Cl<Br (Iе, Iж, Iз, Iи). 4,6-дибром-N-бензоилдифениламинкарбоновая-2 к-та (Iк) менее устойчива, чем 4,6,4'-трибром-N-бензоилдифениламинкарбоновая к-та (Iл). К-ты синтезированы путем перегруппировки Чепмана эфиров арилимидобензойных к-т (II) по схеме: $C_6H_5C(OAr)=NAr' \rightarrow C_6H_5CON(Ar)Ar'$. Из метилового эфира 3,5-дибром-2-(α-фенилимидобензилокси)-бензойной к-ты, т. пл. 102—103°, при перегруппировке (190—200°) получен с выходом 80% метиловый эфир Iк, гидролиз которого привел к Iк. Бензоил-*о*-фторанилид, т. пл. 113°, превращен в α-хлорбензаль-*о*-фторанил, т. кип. 196—200°/27 *мм*; последний с метиловым эфиром 2-окси-3-метилбензойной к-ты (III) дал иминоэфир (IIа, Ar=*о*-фторфенил), т. пл. 58—60°. IIа при 275° изомеризуется в метиловый эфир к-ты Iг, т. пл. 104—106°,

выход 81%. Гидролизом эфира с водно-спирт. NaOH получена **Iг**, т. пл. 187—188°. Иминоэфир из **III** и α-хлорбензаль-(2-хлор-4-метил)-анила (**IIб** Ar = 2-хлор-4-метилфенил), т. пл. 113—114°. Перегруппировка **IIб** (285—290°) приводит к метиловому эфиру к-ты **Iе**, т пл. 187—188°, из которого получена свободная к-та

R—C_6H_2(R')(COOH)—N(COC_6H_5)—C_6H_3(X)—Y **I** C_6H_3(CH_3)(COOCH_3)—O—C(C_6H_5)=NAr **IIа,б**

Iа R = R′ = X = Y = H; **Iб** R = X = Y = H, R′ = CH_3; **Iв** R = = Y = H, R′ = X = CH_3; **Iг** R = Y = H, R′ = CH_3, X = ; **Iд** R = Y = H, R′ = CH_3, X = Br; **Iе** R = H, R′ = Y = = CH_3, X = Cl; **Iж** R = H = Y, R′ = CH_3, X = Cl; **Iз** R = H, R′ = CH_3, X = Y = Cl; **Iи** R = H, R′ = CH_3, X = Cl, Y = Br **к** R′ = R = Br, X = Y = H; **Iл** R = R′ = Y = Br, X = H; **Iм** R = H, R′ = CH_3, X = Cl, Y = OCH_3

Iе, т. пл. 210—211°. Получены метиловые эфиры 2-(α-арилимидобензилокси)-3-метилбензойных к-т, где арил= =*о*-бромфенил, т. пл. 100—102°; 2,4-дихлофенил, т. пл. 74—76°, 2-хлор-4-бромфенил, т. пл. 87—88°; 2-хлор-4-метоксифенил, т. пл. 94—95°; 2,4,6-триметилфенил (**IIв**), т. пл. 83—85°. Метиловый эфир 3-бром-5-метокси-4-(α-(2,6-диметилфенилимидо) - бензилокси) - бензойной к-ты, т. пл. 162—164°, не перегруппировывается, как и **IIв**. Перегруппировкой получены метиловые эфиры к-т: **Iд**, выход 80%, т. пл. 191°; **Iз**, выход 70%, т. пл. 131—133°; **Iи**, выход 83%, т. пл. 138°; **Iм**, т. пл. 124—125°. Гидролизом эфиров получены свободные к-ты: **Iд**, т. пл. 198—199°; **Iз**, т. пл. 201—202°, **Iи**, т. пл. 186—187°; **Iм**, т. пл. 214—215°. При смешении р-ров эквимолярных кол-в к-т и алкалоидов (в ацетоне, ацетоне с петр. эф., ацетоне + эф., сп. + эф.) идет кристаллизация лишь одной диастереоизомерной формы солей (АП-2). Из солей с бруцином получены свободные к-ты **Iб**, **Iд**, **Iе**, **Iи**, **Iз**. Приведены константы скорости рацемизации, а также данные по АП-1 для ряда к-т, в том числе по зависимости АП-1 для **Iе** от состава р-рителя. К-та **Iм** не получена в оптически-активном состоянии. Л. Б.

64787. Конфигурация и свойства ненасыщенных кислот и их производных. V. О свойствах ангеликовой и тиглиновой кислот и их эфиров. Плисов А. К., Костюк А. П., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 715—719

Продолжая изучение реакционной способности геометрич. изомеров непредельных к-т (см. сообщение IV РЖХим, 1956, 46847), авторы подвергли ангеликовую (**I**) и тиглиновую (**II**) к-ты окислению, а их этиловые эфиры — р-циям окисления и омыления. Установлено, что **I** и ее этиловый эфир (**III**) окисляются быстрее, чем **II** и ее этиловый эфир (**IV**), так как двойная связь **II** экранируется с одной стороны двумя метильными радикалами, а с другой — карбоксильной группой. Омыление **IV** протекает легче, чем **III**, так как доступ к сложноэфирной группе **III** элементов щелочи затруднен CH_3-группой у β-углерода двойной связи. На этом основании авторы приписывают **I** *цис*-конфигурацию, а **II** — *транс*. В. Р.

64788. Константы кислотной и основной диссоциации и структура. Камлер (Acidic and basic dissociation constants and structure. Kumler W. D.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 6, 700—706 (англ.)

На основании выполненных ранее эксперим. работ (см. РЖХим, 1955, 5170) автор подробно обсуждает вопрос о характере сосуществования в одной и той же молекуле кислых и основных групп и предлагает новые структурные ф-лы для ряда соединений: ф-лу типа $(NH_2)_2C{=}N$— R для нитро-, нитрозо-, циан- и сульфонилгуанидина, цианилмочевины (R = $CONH_2$), цианилтиомочевины (R = $CSNH_2$), аминодиазогуанидина (R = N=NNH_2), ф-лу $NH_2NHC(NH_2){=}NNO_2$ для нитроаминогуанидина, ф-лы типа $RNHC(NH_2){=}$ $=NCN$ для ацил- и фенилцианoccгуанидина и ф-лу $[NO_2N{=}C(NH_2)NH—]_2$ для 1,6-динитробигуанидина. Г. Б.

64789. Химия дициандиамидинов и бигуанидов и их металлокомплексов. Рай (Chemistry of dicyandiamidines and biguanides and their metallic complexes. Ray Priyadaranjan), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 3, 141—156 (англ.)

Рассмотрены свойства бигуанидов (Б) и дициандиамидинов (Д) и их металлокомплексов. Незамещ. Д, алкилзамещ. Д и N′-фенил-N^4-диэтилдициандиамидин с CO-группой у соседней N^4 образуют с Cu и Ni окрашенные комплексы, в то время, как Д с CO-группой, смежной с арильным радикалом: фенил-, *п*-хлорфенил-, *п*-ацетилфенил-, N′-фенил-N^4-фенил-, N′-фенил - N^4 - диэтил-, N′-*п*-сульфамидофенил- и N′-*п*-сульфамидофенил-N^4- диэтилдициандиамидины не дают комплексов с этими металлами.

CO—NH—CNH_2; NHR···Me/2—N **I**

Предполагается, что металлокомплексы Д имеют строение (**I**) и при R = арил резко снижаются комплексообразующие свойства N′, в результате чего образование комплекса не происходит. Обнаружено, что гидролитич. деаминирование Б в соответствующие Д происходит с разной скоростью. Фенилбигуанид (**II**), *п*-хлорфенилбигуанид, *п*-сульфофенилбигуанид (**III**), *п*-оксифенилбигуанид и другие в присутствии 2,5 н. HCl аналогично палюдрину (N′-*п*-хлорфенил-N^5-изопропилбигуаниду) не изменяются в течение месяцев. Наличие в пара-положении фенильного заместителя SO_2NH_2-группы способствует ускорению деаминирования Б; напротив, наличие одного или двух алкильных или арильных радикалов у N^5 подавляет эту р-цию. Для некоторых Б определены первые константы диссоциации (K_{a1}) и константы нестойкости их Cu- и Ni-комплексов — K_{Cu} и K_{Ni} (перечисляются Б, $K_{a1}\cdot10^{12}$, $K_{Cu}\cdot10^{19}$, $K_{Ni}\cdot10^{14}$): N′-диэтилбигуанид (**IV**), 2,09, —, —; этилендибигуанид, 2,82 ($\sqrt{K_{a1}\cdot K_{a2}}$) 0,002, 0,708; бигуанид, 3,02, 4,54, 3,31; диметилбигуанид, 3,02, —, —; этилбигуанид, 3,39, 101,9, 166,3; метилбигуанид, 3,63, 70,52, 166,0; **II**, 19, 1, 177,0, 424,8; *м*-фениленбигуанид, 23,40 ($\sqrt{K_{a1}\cdot K_{a2}}$), 36310,0, —; N′-α-нафтилбигуанид, 57,5, —, —. Приведены кривые ИК-спектров Cu-комплексов **III**, **IV** и Ni комплекса **II**, которые в кристаллич. состоянии образуют по два изомера, отличающихся цветом. Предположено, что здесь имеет место *цис-транс*-изомерия, а в водн., спирт. и пиридиновом р-рах неустойчивый изомер (вероятно *цис*-) быстро превращается в стабильную форму. В. Я.

64790. Константы диссоциации 7-метил- и 1,7-диметилмочевой кислоты. Дикштейн, Бергман (The dissociation constants of 7-methyl-and 1,7-dimethyluric acid. Dikstein Shabtay, Bergmann Felix), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4671—4672 (англ.)

Спектрофотометрическим методом измерены константы ионизации групп NH в положениях 9 и 3 (pK_9 и pK_3) для 7-метил- и 1,7-диметилпроизводных мочевой к-ты (**I** и **II**) (первая цифра pK_9, вторая — pK_3): **I** 5,6, 10,3; **II** 5,5, 10,6. Полученные данные подтверждают вывод о том, что ионизации у N_1 не происходит. М. П.

64791. Азосоединения. XV. Источники бирадикалов. Синтез и разложение многочленных циклических азосоединений. Овербергер, Лапкин (Azo compounds. XV. Biradical sources. The synthesis and decomposition of large membered ring azo compounds.

Overberger C. G., Lapkin Milton), J. Amer. Chem., Soc., 1955, **77**, № 17, 4651—4657 (англ.)

Синтезированы циклич. *бис*-азосоединения $(CH_2)_n$ - $CH(C_6H_5)N = NCH(C_6H_5)$ $(CH_2)_n$ $CH(C_6H_5)N = NCH$ - (C_6H_5) (I) ($n = 8,10$); разложение **I** ($n = 8$) в ксилоле при 120° ведет к $(CH_2)_8CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)$ $(CH_2)_8CH$ - $(C_6H_5)CH(C_6H_5)$ (**II**). Изучение кинетики разложения показывает, что обе азогруппы в **I** ($n = 8$) отщепляются не с одинаковой скоростью. При разложении **I** ($n = 8$) в стироле полистирол не образуется, что свидетельствует об отсутствии при этом бирадикалов. Р-р 0,1 моля $C_6H_5CO(CH_2)_8COC_6H_5$ (**III**) в 550 *мл* $HCON(CH_3)_2$ (**IV**) и р-р 0,01 моля $N_2H_4 \cdot HBr$ в 350 *мл* **IV** встряхивают до гомогенизации, через 3 дня разбавляют 2,1 *л* спирта и добавляют р-р к 300 *мл* C_5H_5N и 7,5 *л* спирта, смесь при размешивании нагревают 2 дня, получено 7 *г* $(CH_2)_nC(C_6H_5) = NN = C(C_6H_5)$ $(CH_2)_nC(C_6H_5) =$ $= NN = C(C_6H_5)$ (**V**) ($n = 8$) с т. пл. 146,5—147° (из ацетона и из эф.). Строение **V** подтверждено ИК- и УФ-спектрами; после гидрирования над 0,5 *г* PtO_2 и 0,5 *г* 10%-ного Pd (63°, 3 *ат*, 3 часа) получено вместо легко окисляющегося соответствующего дигидразина **I**, $n = 8$, выход 5,6 *г*, т пл. 130—131° (из эф. и из петр. эф.); дигидразин в виде пикрата, т. пл. 164,5—165,5°, выделен при гидрировании **I** ($n = 8$). 0,18 моля декандикарбоновой-1,10 к-ты и 0,5 моля $SOCl_2$ нагревают 3 часа, получено 47 *г* хлорангидрида к-ты, 43 *г* которого добавляют к суспензии 0,45 моля $AlCl_3$ в 500 *мл* C_6H_6, нагревают 2 часа, выливают в смесь 200 *г* льда и 60 *мл* конц. HCl и добавляют C_6H_6, получают 39 *г* C_6H_5CO-$(CH_2)_{10}COC_6H_5$ (**VI**), т. пл. 98—99° (из сп.). К 0,02 моля **VI**, р-ру 0,02 моля $N_2H_4 \cdot HBr$ в 400 *мл* **IV** прибавляют 1 *л* спирта и р-р 150 *мл* C_5H_5N в 2,5 *л* спирта, получено 1,85 *г* **V**, $n = 10$, т. пл. 108—109,5° (из ацетона-эф.). Гидрированием 3,12 *г* азина **V** ($n = 10$), получают 0,8 *г* **I** ($n = 10$), т. пл. 129—131° (из ацетона и эф.). К 0,4 моля $LiAlH_4$ в 640 *мл* абс. эфира добавляют р-р 0,23 моля **III** в 350 *мл* тетрагидрофурана, получают 56 *г* 1,10-дифенилдекандиола-1,10 (**VII**), т. пл. 64—67°. Через суспензию 0,64 моля **VII** в 100 *мл* C_6H_6 пропускают 4 часа сухой HBr (15—20°), получают 19 *г* 1,10-дифенил-1,10-дибромдекана, т. пл. 40,0—43,5° (из эф.), из которого не удалось синтезировать азины. К кипящему р-ру 0,04 моля азина пропиофенона в 65 *мл* спирта добавляют за 75 мин. 0,13 моля 2%-ной амальгамы Na в атмосфере N_2, нагревают еще 30 мин., выделено 1,5 *г* оксалата гидразина пропиофенона, т. пл. 129—130° (разл.; из сп.). Нагревают р-р 12 *г* **I** ($n = 10$) в 100 *мл* ксилола в атмосфере N_2 20 час., после отгонки р-рителя выделяют 7,9 *г* тетрафенилциклоэйкозана (**VIII**), т. кип. 312°/0,35 *мм*, очищен хроматографированием на Al_2O_3 в петр. эфире. При окислении **VIII** CrO_3 образуется с небольшим выходом **III** и C_6H_5COOH. Сообщение XIV см. РЖХим, 1956, 19275. В. С.

64792. Влияние заместителей на реакционную способность в кольце при образовании замещенных дифенилов в реакциях ароматических диазо- и родственных им соединений с ароматическими жидкостями. IV. Метильная группа. Симамура, Инукаи (Influence of substituent groups on nuclear reactivity in formation of substituted biphenyls through reactions of aromatic diazo and cognate compounds with aromatic liquids. IV. The methyl group. Simamura Osamu, Inukai Takashi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 6, 444—445 (англ.)

Исследовано конкурирующее взаимодействие эквимолекулярной смеси C_6H_6 (**I**) и толуола (**II**) с фенильными радикалами, получающимися при разложении N-нитрозоацетанилида (**III**), в результате чего образуются дифенил (**IV**) и смесь *о*-, *м*- и *п*-метилдифенилов (**V**, **VI** и **VII**). 40,8 ммоля **III** растворяют в смеси **I** и **II** (по 2,55 ммоля) при т-ре 21°; р-ция заканчивается через несколько дней (прекращение выделения N_2). ИК-спектрофотометрич. найдено 1,053 *г* **V**; 0,255 *г* **VI**; 0,156 *г* **VII** и 0,782 *г* **IV**. Вычисленные значения относительной реакционной способности орто-, мета- и пара-положений **II** соответственно равны (степень замещения одного атома H в **I** принята за единицу) 3,7; 0,9 и 1,1. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 51503. Л. Л.

64793. О природе радикалов, образующихся при индуцированном хлорировании фенетола N,N-дихлор-бензолсульфонамидом в дихлорэтане. Корнев К. А., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 4, 720—722

Изучено индуцирующее действие диазоаминобензола (**I**) в р-ции хлорирования фенетола N,N-дихлорбензолсульфамидом (**II**). Для доказательства предложенной ранее (РЖХим, 1956, 43070) схемы р-ции $C_6H_5SO_2NCl_2 + C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5 \rightarrow C_6H_5SO_2NCl\cdot \xrightarrow{C_6H_5OC_2H_5} C_6H_5SO_2$-$NHCl + C_6H_5OC_2H_4\cdot$ проведено полное исследование продуктов данной р-ции. Один из выделенных промежуточных продуктов — триазен $C_6H_5SO_2NCl{-}N{=}$ $= NC_6H_5$ (**III**), образующийся при взаимодействии радикала $C_6H_5SO_2NCl\cdot$ с **I** или с $C_6H_5N = N$:**III**, синтезированный также из **I** и **II** (р-ры 3 *г* **I** и 3,6 *г* **II** в дихлорэтане сливались при т-ре —5°, —7°, выход 3,5 *г*; т. пл. 83—84°, разл.), также хорошо индуцирует р-цию хлорирования **II**. Образование **III** в качестве промежуточного продукта и близкая эффективность его и **I** в данной р-ции доказывает, что индуцирующими свойствами обладают радикалы (продукты распада **III** или диссоциации **I** в присутствии **II**) $C_6H_5N = N\cdot$ и $C_6H_5SO_2NCl$: Возникающий при диссоциации **I** анильный радикал $C_6H_5NH\cdot$ в р-ции хлорирования, повидимому, участия не принимает. В. Т.

64794. Применение N, N, N′, N′-тетраэтил-*п*-фенилендиамина для доказательства наличия в растворе кратковременно существующих органических радикалов. Францен (N, N, N′, N′-Tetraäthyl-*p*-phenylendiamin zum Nachweis kurzlebiger organischer Radikale in Lösung. Franzen Volker), Chem. Ber., 1955, **88**, № 11, 1697—1703 (нем.)

Показано, что органич. радикалы окисляют N, N, N′, N′-тетраэтил-*п*-фенилендиамин (**I**) с образованием катиона $(C_2H_5)_2NC_6H_4N^+(C_2H_5)_2$, дающего голубую окраску ($\lambda = 6200$ A). Эта р-ция была испытана на примерах образования радикалов при распадении нитрила азоизомасляной к-ты, фенилазотрифенилметана, нитроацетанилида, нитробенз-*о*-толуидида, CBr_4, тетрафенилгидразина. Спекрофотометрич. методом по изменению поглощения при $\lambda = 6200$ A найдено, что константа скорости р-ции разложения нитрила азоизомасляной к-ты в анизоле составляет при 72° $1{,}26 \cdot 10^{-5}$ *мол/сек*$^{-1}$. Рассчитана энергия активации этой р-ции (29,5 *ккал*). Р-ция радикалов с **I** дает удовлетворительные результаты при конц-ии радикалов $\sim 10^{-5}$ *мол/л* и выше. Трифенилметил не окисляет **I**. С. В.

64795. Реакции атомов и свободных радикалов в растворе. XXXVII. Распад четвертичных аммониевых солей под действием реактива Гриньяра. Хараш, Вильямс, Ньюденберг (Reactions of atoms and free radicals in solution. XXXVII. Ihe cleavage of quaternary ammonium salts with Grignard reagents. Kharasch M. S., Williams Gareth H.,

XUM

Nudenberg Walter), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 7, 937—952 (англ.)

Исследованы р-ции четвертичных аммониевых солей (ЧС) с реактивом Гриньяра (РГ) в присутствии $CoBr_2$ (**I**) и без него. Найдено 4 типа ЧС, реакционная способность которых зависит от природы заместителей, связанных с четвертичным атомом азота. Радикалы, входящие в РГ, оказывают слабое влияние. Тип. 1. Те ЧС, которые не реагируют с РГ даже в присутствии **I**; к ним относятся: $[C_6H_5CH_2N(CH_3)_3]^+Br^-$; $[C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3]^+Cl^-$; $[(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)_2]^+Cl^-$; $[(CH_3)_4N]^+J^-$; иодистый N, N-диметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолиний. Тип. 2. Включает ЧС, которые реагируют с РГ только в присутствии **I**. Отщепляемая группа соединяется с радикалом РГ. К ЧС этого типа относится $[CH_2=CHCH_2N(CH_3)_3]^+Br^-$. Р-ции идут по цепному гомолитич. механизму. Возможно, что р-ция начинается с атаки на углеродный атом при двойной связи, тогда должна происходить аллильная перегруппировка. Тип. 3. Такие ЧС, которые при обычных т-рах не реагируют с РГ при отсутствии **I**; в присутствии **I** р-ция протекает по схеме: $[C_6H_5N(CH_3)_3 + Br^- + 2C_6H_5MgBr \xrightarrow{CoBr_2}, C_6H_5N(CH_3)_2 + C_6H_5C_6H_5 + CH_3MgBr + MgBr_2$ по свободнорадикальному цепному механизму. К этому типу относятся арилтриалкиламмониевые соли. Если заместители при четвертичном азоте различны, то легче всего отрывается метильная группа. Если заместители близки по составу, то они могут отрываться одновременно. Исключение составляет $[C_6H_5(C_6H_5CH_2)N(CH_3)]_2^+Br^-$; у него вначале отрывается бензильный радикал. Тип. 4. К нему относятся ЧС, распадающиеся под действием РГ при отсутствии солей металлов. Это гетеролитич. р-ции, возможно, нуклеофильные, в которых карбанион РГ действует как нуклеофильный реагент. К этому типу относятся: $[C_6H_5N(CH_2=CHCH_2)(CH_3)_2]^+Br^-$ и $[м\text{-}CH_3C_6H_5\cdot N(CH_2=CHCH_3)N(CH_3)_2]^+ Br^-$. Сообщение XXXVI см. РЖХим, 1955, 37138. В. В.

64796. Механизм синтеза диарилов по Ульману. Нерстен (The mechanism of the Ullmann diaryl synthesis. Nursten Harry E.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3081—3084 (англ.)

Для того, чтобы выяснить проходит ли синтез Ульмана через карбанион или через радикалы, были поставлены опыты по превращению *о*-иоднитробензола (**I**), *п*-иоднитробензола (**II**) и *о*-бромнитробензола (**III**) в условиях синтеза Ульмана в присутствии резорцина (**IV**) и пирокатехина (**V**). В случае ионоидного механизма фенолы должны отдавать протон карбаниону, увеличивая выход продуктов дегалогенирования в порядке возрастания кислотности фенола. **IV** в этом случае, как более сильная к-та, должен в несколько большей степени увеличивать кол-во нитробензола, чем **V**. В случае гомолитич. механизма дегалогенирование должно облегчаться фенолом с более сильными свойствами антиоксиданта (**V**>**IV**). Р-ция проводилась при нагревании до 200—220° (в некоторых случаях до 287°) смеси **I**, **II** и **III** с Cu-бронзой и добавками **IV** и **V** или без них. Во всех случаях добавки **V** уменьшали выход динитродифенила и увеличивали выход нитробензола в большей степени, чем **IV**. Напр., выход нитробензола из *о*-бромнитробензола был: без добавки—0%, с резорцином—35%, с пирокатехином —66%. Бензойная к-та, добавленная к реакционной смеси, подвергается декарбоксилированию. Результаты опытов, по мнению авторов, свидетельствуют в пользу радикального механизма синтеза Ульмана. А. Я.

64797. К изучению тиокислот. II. О стерической направленности реакции присоединения тиоловых кислот к виниловым эфирам. Берингер, Клей (Zur Kenntnis der Thiosäuren II. Über den sterischen Verlauf der Thiolsäure-Anlagerung an Vinylester. Behringer Hans, Kley Walter), Liebigs Ann. Chem., 1955, **595**, № 2, 160—168 (нем.)

Установлено, что р-ции тиоуксусной (**I**) и тиопропионовой (**II**) к-т с енолацетатом циклогексанона (**III**) протекают по схеме *транс*-присоединения и приводят соответственно к диацетату (**IV**) и O-ацетату-S-пропионату (**V**) *цис*-2-меркаптоциклогексанола (**VI**). Свежеприготовленный **III** в р-цию присоединения не вступает; при длительном хранении **III** активируется. Перекись бензоила, гидрохинон, фенол и дифениламин не влияют на скорость р-ции присоединения. В присутствии $(C_2H_5)_3N$ р-ция полностью приостанавливается. Авторы считают, что р-ция **III** с тиокислотами протекает по радикальному цепному механизму: RCOS· + HC=COCOR' → RCOSHC—Ċ(COCOR') $\xrightarrow{RCOSH}$ RCOS-HC—CHOCOR' + ·SCOR. Р-ция окиси циклогексена (**VII**) с **I** приводит не к ожидаемому *транс*-2-оксициклогексантиолацетату, а к *транс*-2-ацетоксициклогексантиолу (**VIII**) (повидимому, за счет миграции CH_3CO-группы во время перегонки). Нагреванием (100°, 2 часа) 10 *мл* **I** и 10 *г* **III**, предварительно освещенного в течение нескольких недель ежедневно прямым солнечным светом, получают **IV**, выход 73,5% (максим. выход 97%), т. кип. 134—135°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4960, омыление которого (кипячение 2 часа с водно-метанольным р-ром NaOH) приводит к **VI**, выход 56%, т. кип. 90—91°/12 *мм*. В тех же условиях стирол и **I** дают β-стирилтиолацетат (**IX**), выход 70,5%, т. кип. 125—127°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5475. В присутствии 100 *мг* гидрохинона или 500 *мг* дифениламина, выход **IX** составляет соответственно 90,5 и 70%. При нагревании с 2,4-динитрохлорбензолом (20 мин. в водно-спирт. р-ре) Na-соль **VI** дает *цис*-2-оксициклогексил-(2,4-динитрофенил)-сульфид, т. пл. 143° (из сп.). Кипячением (10 час.) 10 *г* **III** (хранившегося 2 недели на свету) и 10 *мл* **II** синтезируют **V**, выход 61%, т. кип. 115°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4880. Хлорированием **IV** в водн. ацетоне (1 : 1) и последующим ацетилированием получают *цис*-2-ацетоксициклогексансульфохлорид (**X**), выход >90%, т. пл. 69—70° (из бзл.). При попытке превратить **X** в сульфофенилгидразид выделено не содержащее N в-во с т. пл. 158—159°. Попытка хлорирования **VI** не удалась. Кипячением (2 часа) 7,5 *г* **VII** и 15 *г* **I** синтезируют **VIII**, т. кип. 106—108°/15 *мм*, $n^{16}D$ 1,4897. При проведении этой р-ции в среде $(CH_3CO)_2O$ образуется диацетат *транс*-2-меркаптоциклогексанола (**XI**), т. кип. 128—134°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4840. При нагревании в запаянной ампуле в атмосфере N_2 (3 часа при 80°) 4 *мл* **VII** и 3 *г* 2,4-динитротиофенола дают *транс*-2-оксициклогексил-(2, 4-динитрофенил)-сульфид, т. кип. 134° (из бзл.). Хлорирование 5,6 *г* **XI** в водн. ацетоне (30 мин.) приводит к *транс*-2-ацетоксициклогексансульфохлориду, выход (неочищ.) 96%, т. пл. 55° (из бзл.). Кипячением (2 часа) 11,4 *г* 1-ацетоксибутена-1 (хранившегося 2 дня) и 9,6 *г* **I** получают 1-ацетокси-2-ацетилмеркаптобутан, выход 72%, т. кип. 108—110°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4698. Аналогично из 40 *г* енолацетата метилэтилкетона (хранившегося длительное время на свету) синтезируют 2-ацетокси-3-ацетилмеркаптобутан, выход 75%, т. кип. 105—106°/12 *мм*., $n^{18}D$ 1,4670, а 1-ацетоксигептен-1 дает 1-ацетокси-2-ацетилмеркаптогептан, т. кип. 122°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4682. Р-ция 1-ацетоксибутадиена с **I** приводит к трудноразделимой смеси, содержащей, вероятно, диацетат бутенмонотиогликоля и 1-ацетокси-*бис*-(ацетилмеркапто)-бутан. Сообщение I см. Liebigs Ann. Chem., 1949, **564**, 219. Л. Б.

ХИМ

64798. Реакция гидратропоилхлорида с перекисью натрия. Г р и н (Reaction of hydratropoyl chloride with sodium peroxide. G r e e n e F r e d e r i c k D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4869—4873 (англ.)

Изучалось действие Na_2O_2 на метилфенилацетилхлорид (гидратропоилхлорид) (I) с целью выяснения механизма распада диароилперекисей. Р-ция проводилась с *l*-, *d*- и рацемич. I в водн. и безводн. эфирах при 0— —15°. Перекись гидратропоила (II) выделить в свободном состоянии не удалось вследствие ее быстрого распада. Получены: гидратроповая к-та (III) (выход 13—26%), стирол (IV) (4,5—12%), ацетофенон (V) (4—8%), α-фенилэтанол (VI) (4,5—15%), *мезо*- и *dl*-2,3-дифенилбутан (VII) (5—8%), гидратропилгидратропоат (VIII) (17,5—37%). В опытах с оптически активным I получены: VIII, спиртовая часть которого на 91% имела исходную конфигурацию; VI и VII были частично оптически активны в исходной конфигурации. Авторы полагают, что р-ция идет через образование II, и что VIII образуется при распаде II на R·, CO_2, R— CO_2·· (R = $C_6H_5(H)(CH_3)C$·], при этом благодаря эффекту «клетки» рекомбинация R· и R — CO_2· в VIII происходит в основном с осколками от одной и той же молекулы II. Частичная рацемизация показывает, что VIII получается из II не внутримолекулярной перегруппировкой, а через распад II. Преимущественное протекание р-ции в «клетке» р-рителя подтверждается близким составом продуктов при значительном различии в исходной конц-ии реагентов. IV, V, VI вероятно образованы из α-$C_6H_5C_2H_4$· радикала. Так как VI сохраняет исходную конфигурацию, а контрольный опыт показал, что гидролиза VIII в условиях опыта не происходит, то надо полагать, что VI образуется или из C_6H_5 CH(CH_3)— —C(O)OOH перегруппировкой с отщеплением CO_2 без изменения оптически активной структуры или при гидролизе ангидридоэфира R — CO — O — CO — O —R в процессе выделения. III синтезирована окислением гидратропальдегида, и через стрихниновую соль выделена оптически активная III, т. кип. 121—123°/0,5 *мм*, n_D^{25} 1,5211, [α] *D* + 98,72°. I синтезирован из III действием $SOCl_2$ (25°, 2 дня), т. кип. 93—96°/11 *мм*, n_D^{25} 1,5216. В. А.

64799. Пространственные влияния на способность к миграции. Реакции некоторых *о*-замещенных бензофенонов с надуксусной кислотой. С о н д е р с (Steric effects on migration aptitudes. Reaction of some *o*-substituted bensophenones with peroxyacetic acid. S a u n d e r s W i l l i a m H., J r), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4679—4681 (англ.)

Определено направление миграции радикала в р-ции R′R″C = O + CH_3CO_2OH + H^+ → R″COOR′ (или R′CO-OR″) + CH_3COOH + H^+. 0,01 моля кетона смешивали с 4—6 *мл* 40%-ной надуксусной к-ты в 15—20 *мл* лед. CH_3COOH и 3—4 *мл* конц. H_2SO_4 (4—6 дней, ~ 20°). Найдены выходы R′COOR″ (А) и R″COOR′ (Б) при R′ = *n*-ClC_6H_4, R″ = *о*-ClC_6H_4, Б 71%, R′= *n*-ClC_6H_4, R″ = *о*-ClC_6H_4, Б 80%, R′ = C_6H_5, R″=*о*-$CH_3C_6H_4$, А 12%, Б 38%, R′=C_6H_5, R″=*о*-$CH_3OC_6H_5$, А 82%. Р-ция, вероятно, проходит через промежуточный комплекс (I) (РЖХим, 1955, 40010). Автор заключает, что в случае близких электронных эффектов R′ и R″ преобладает орто-эффект; он может даже преодолеть обратно направленный электронный эффект. В случае *о*-анизильной группы доминирует, в отличие от пинаколиновой перегруппировки, электронный эффект (частично из-за сильных нуклеофильных свойств группы CH_3O и частично из-за способности к вращению, устраняющей стерич. препятствия). На этом основании автор делает вывод, что нет существенной разницы между миграцией радикалов к углероду и к кислороду. Большие группы препятствуют вращению *о*-замещенных арильных групп, способных к миграции. Нормально трудно мигрирующая группа большего объема может настолько препятствовать миграции другой группы, что первая становится более способной к миграции, чем вторая. Исправлено литературное значение т-ры плавления гваякол-α-нафтилуретана: 134—135° (из $CHCl_3$-гексана). Г. П.

64800. Об относительной скорости окисления хромовой кислотой вторичных алициклических спиртов. Ш р е й б е р, Э ш е н м о з е р (Über die relative Geschwindigkeit der Chromsäureoxydation sekundärer, alicyclischer Alkohole. S c h r e i b e r J., E s c h e n m o s e r A.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1529—1536 (нем.)

Изучалось влияние строения вторичных стероидных спиртов на их реакционноспособность при окислении хромовой к-той в 90,9%-ной водн. CH_3COOH. Р-ция проводилась при 20 ± 0,1°, конц-ии спиртов составляли (7,14 ± 0,03) · 10^{-4} *М*, CrO_3 — (9,5 ± 0,02) · 10^{-4} *М*. В процессе окисления потребляется в среднем 1 *экв* CrO_3. При окислении в этих условиях холестанола-3α с выходом 91% образуется холестанон-3. Определено соотношение констант скоростей, причем константа для холестанола-3β принята за единицу (даны *k* для β- и α-изомеров): холестанол-1, 9,7, 13,0; холестанол-2, 20, 1,3; холестанол-3, 1,0, 3,0; холестанол-4, 35, 2,0; холестанол-6, 36, 2,0; холестанол-7, 3,3, 12,3; аллопрегнанол-11-дион-3,20, >60, 7,0. Таким образом аксиальные эпимеры спиртов окисляются быстрее, чем соответствующие экваториальные, хотя имеются некоторые исключения. Найденная последовательность не может быть объяснена из предположения о различной величине «стерич. препятствий», и напротив, вполне согласуется с предположением, что фактором, определяющим скорость р-ции, является уменьшение в молекуле неклассич. напряжения в результате р-ции (см. РЖХим, 1953, 6363). С. А.

64801. Влияние замещения в ядре на скорость окисления α-фенилэтанола трехокисью хрома. К у о р т, Ф р а н с и с (Effect of nuclear substitution on the rate of oxidation of α-phenylethanol by chromium trioxide. K w a r t H a r o l d, F r a n c i s P e t e r S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4907—4912 (англ.)

Для ряда замещ. α-фенилэтанола $CH_3CH(XC_6H_4)OH$, где X = *n*-OCH_3, *n*-*трет*-C_4H_9, *n*-CH_3, *n*-H, *n*-Cl, *м*-Br, *n*-NO_2 определена скорость окисления их шестивалентным хромом при 30° в кислой (30%-ный водн. р-р CH_3COOH, $HClO_4$), основной (смесь 40% пиридина и 60% бзл.) и нейтр. (C_6H_6) средах. Cr^{+6} добавлялся в виде или водн. р-ра H_2CrO_4, или CrO_3, или 2-(*n*-нитрофенил)-2-пропанолового эфира хромовой к-ты. Константа скорости (*k*) в указанном ряду варьирует в кислой среде от 2,13 до 0,160, в основной — от 1,24 до 0,409 и в нейтр.—от 0,0738 до 0,0219; ρ при переходе от кислой среды к основной меняется от —1,01 до —0,37. Авторы предполагают, что ρ является суммой ρ окисления и ρ образования промежуточного эфира хромовой к-ты. Отрицательная величина ρ связана с перекрыванием ρ распада хромового эфира отрицательной величиной ρ для р-ции образования эфира хромовой к-ты. Скорость разложения ди-α-(*n*-хлорфенил)-этилхромата в C_6H_6 при 30° быстро уменьшается при обработке его $XC_6H_4CH(OH)(CH_3)_2$, где X = *n*-*трет*-C_4H_9, *n*-CH_3, *n*-H, *n*-Cl, *m*-Br, *n*-NO_2, при этом для поддержания периода полураспада в пределах 19—80 мин. конц-ию *трет*-спирта в указанном ряду изменяют от 0,05 до 0,30 *М*. В р-ции переэтерификации, проводившейся при 30° в C_6H_6 $[(CH_3)_2C(C_6H_4X)O]_2CrO_2 + CH_3CH(n\text{-}ClC_6H_4)OH \rightleftarrows$ $\rightleftarrows CH_3CH(n\text{-}ClC_6H_4) — OCrO_2OC(C_6H_4X)(CH_3)_2 + (CH_3)_2$-$CH(C_6H_4X)OH$, где X =*n*-$NO_2$, *m*-Br, *n*-Cl, *n*-H, *n*-CH_3,

XUM

n-C_4H_9, *трет*-бутиловый спирт, *к* меняется от 0,0325 до 0,00755, а *к*, рассчитанная по *к'* разложения (3,6 · 10^{-2} и 1,8·10^{-2}), варьирует от 5,33 до 0,151 и от 22,4 до 0,475 соответственно. Для р-ций с образованием и разложением эфиров хромовой к-ты в C_6H_6 авторы приводят метод расчета *К* и соотношения между *к'* разложения и *к*. При окислении α-(*n*-нитрофенил)-этанола в 88,2 и 50%-ных р-рах CH_3COOH и в смеси 40% пиридина-60% C_6H_6 *трет*-бутиловый спирт в первом случае препятствует скорости окисления (на 17%), а в остальных — не влияет на нее. Для получения 2-(*n*-нитрофенил)-пропанола-2, 92 *г* *n*-нитрокумола смешивают с р-ром из 375 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 300 *мл* CH_3COOH, затем обрабатывают 45 *г* CrO_3 (3 часа, 23—30°), выход 48%, т. кип. 120,5—121° / 2 *мм*, $n^{19,2}D$ 1,5552. В. Я.

64802. Доказательство образования карбониевого иона из кристалливиолета в концентрированной серной кислоте. Томпсон, Смит (Evidence for carbonium ion formation from crystal violet in concentrated sulfuric acid. Thompson R. G., Smith H. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4432—4433 (англ.)

Показано, что в конц. H_2SO_4 кристалливиолет (**I**) образует карбониевый ион с одновременной протонизацией двух диметиламиновых групп: $((CH_3)_2NC_6H_4)_3$ - COH + $4H_2SO_4$ → $((CH_3)_2N^+HC_6H_4)_2C^+C_6H_4N(CH_3)_2$ + + H_3O^+ + $4HSO_4^-$, что подтверждается очень легким образованием метилового эфира **I** при приливании р-ра **I** в конц. H_2SO_4 к CH_3OH по схеме: $(C_6H_5)_3C^+$ + + CH_3OH → $(C_6H_5)_3CH^+OCH_3$ и $(C_6H_5)_3CH^+OCH_3$ + + H_2O → $(C_6H_5)_3COCH_3$ + H_3O^+. Спектр поглощения р-ра **I** в конц. H_2SO_4 аналогичен спектрам других трифенилкарбониевых ионов. Распределение электронов в образующемся карбониевом ионе определяется более точно не хиноидной, а карбониевой сруктурой: $C^+[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$ + $2H^+$. Исходный карбинол **I** и его метиловый эфир были тщательно очищены переосаждением из ацетона водн. р-ром NaOH. В. Т.

64803. Получение ионов карбония при действии солей металлов. Часть II. Коэффициенты экстинкции ионов карбония. Бейлс, Коттер, Эванс (The production of carbonium ions by the action of metal salts. Part II. The extinction coefficients of carbonium ions. Bayles J. W., Cotter J. L., Evans Alwyn G.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3104—3105 (англ.)

Экспериментально доказывается выдвинутое ранее (см. часть I РЖХим, 1955, 51802) предположение, что коэфф. экстинкции иона карбония, полученного из трифенилметилхлорида действием $HgCl_2$ в р-ре CH_3 - NO_2 и в конц. H_2SO_4 равны. Для этого к р-ру трифенилметилбромида и три-*n*-толилметилбромида (**I**) в CH_3NO_2 добавляли $HgBr_2$ до тех пор, пока дальнейшее прибавление переставало вызывать увеличение конц-ии ионов карбония, что указывает на 100%-ную ионизацию. Спектры, полученные для такого р-ра и для р-ра трифенилкарбинола в 98%-ной H_2SO_4, оказались очень близкими. То же сходство найдено для спектров р-ра $HgBr_2$ и **I** в нитрометане при 16° и для р-ра три-*n*-толилкарбинола в 98%-ной H_2SO_4. З. П.

64804. Спектрофотометрическое определение промежуточных ионных пар в реакции триарилметилхлорида с пирролом в бензольном растворе. Суэйн, Кайзер, Ни (Spectral detection of a transient ion pair intermediate in the reaction of a triarylmethyl chloride with pyrrole in benzene solution. Swain C. Gardner, Kaiser Laura E., Knee Terence E. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4681—4683 (англ.)

При р-ции трианизилметилхлорида (TCl) (т. пл. 154,7—155,9°) с пирролом (**I**) в бензольном р-ре наблюдается появление преходящей зеленой окраски $\lambda_{макс}$ 498 *мμ*, очень близкой к $\lambda_{макс}$ 483 *мμ* р-ра TCl в H_2SO_4 и, следовательно, обязанной наличию в р-ре катиона трианизилметила (T^+), являющегося промежуточным продуктом р-ции (ППР) (или его составной частью) при образовании 2-(трианизилметил)-пиррола (**II**), т. пл. 182,7—183,5° (из эф.-хлф.). В ИК-спектре **II** имеется характерная для связи N — H полоса 2,87 μ, доказывающая, что замещение идет по атому углерода. Фотометрич. исследование содержания T^+ в зависимости от конц-ии реагентов и продолжительности р-ции ($\varepsilon_{макс}$ р-ра TCl в H_2SO_4 принято за 100%) показало (по данным 47 опытов), что макс. конц-ия T^+ пропорциональна произведению [TCl] · [**I**]. Следовательно, стадии, приводящие к исчезновению ППР, имеют порядок р-ции на единицу меньший, чем те, в которых ППР образуется. Предполагают следующий механизм р-ции:

$$TCl + \mathbf{I} \underset{k''}{\overset{k}{\rightleftarrows}} ППР \xrightarrow{k'} \mathbf{II}; \quad или \quad TCl + 2\,\mathbf{I} \underset{k''}{\overset{k}{\rightleftarrows}} ППР + \mathbf{I} \xrightarrow{k'} \mathbf{II}.$$

Принимая любой из них, можно найти ряд констант скорости (*k*, *k'*, *k"*), дающий зависимость $\varepsilon_{макс}$ от времени р-ции, совпадающую по форме с эксперим. Однако, все вычисления дают значение $\varepsilon_{макс}$, в 100 раз превосходящие эксперим., откуда следует, что большая часть ППР находится в виде бесцветной аммониевой соли, образующейся по ур-нию $(CH_3OC_6H_4)_3C^+ + C_4H_5N \ldots Cl \overset{K}{\rightleftarrows} [(CH_3OC_6H_4)_3CN^+C_4H_5]Cl^-$, где *K* — константа равновесия. Считают, что ионизация идет по р-ции третьего порядка (второго по отношению к **I**) и принимают величину *K* равной 150. Н. С.

64805. Действие некоторых сильных кислот на вторичные фенилпентаны. Беруэлл, Шилдс (The action of some strong acids on secondary phenylpentanes. Burwell Robert L., Jr, Shields Alfred D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2766—2771 (англ.)

Исследовалось действие сильных к-т на 2-фенилпентан (**I**). Оптически активный **I** (**Ia**) под действием $AlCl_3$ полностью рацемизуется при 25°. Одновременно, но со значительно меньшей скоростью имеет место изомеризация **I** в 3-фенилпентан (**II**), а также диспропорционирование **I** и **II** в диамилбензол и бензол. При проведении р-ции в р-ре бензола с **I** или **II** достигается образование равновесной смеси, состоящей из **I** и 29 ∓ 4% **II**. 1,4-ди-3-амилбензол (**III**) и бензол под действием $AlCl_3$ образуют смесь **I** и **II**, содержащую при достижении равновесия 65 ∓ 15% **III**. Дезалкилирование проходит на 1,5—33% в зависимости от молярного отношения катализатора к углеводороду. Авторы объясняют эти р-ции тем, что амил отщепляется от **I** или **II** в виде иона карбония, способного изомеризоваться благодаря переходу H^-: $H_3C - CH_2 - CH_2C^+H - CH_3 \rightleftarrows CH_3CH_2C^+HCH_2 - CH_3$. Метилсерная к-та (**IV**) при 136—150° вызывает рацемизацию **Ia** и изомеризацию **I** и **II** и превращение **III** + бензол в **I** и **II**. Однако при этом имеют место побочные р-ции: сульфирование, разложение к-ты и образование 2-метил-3-фенилбутана. При взаимодействии **Ia** с толуолом под действием **IV** при 142° образуется амилтолуол, почти не сохранивший оптич. активности. Конц. H_2SO_4 (92—97%-ная) при 25° сульфирует **I** и **II**. Не сульфированные **I** и **II** очень мало изомеризованы и лишь немного теряют оптич. активность. З. П.

64806. О реакции фенилацетилена с формальдегидом. Бетс, Херинга (On the reaction of phenylethyne with formaldehyde. Beets M. G. J., Heeringa L. G.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 8—9, 1085—1099 (англ.)

XUM

Изучена р-ция фенилацетилена (I) с формальдегидом (II), катализируемая к-тами. В результате р-ции образуются, главным образом, 1-фенилпропанол-3-он-1 (III) и 5-бензоил-*м*-диоксан (IV). В механизме образования III предполагается атака карбоний-иона II на I: $C_6H_5C \equiv CH + C^+H_2OH \rightarrow C_6H_5C^+ = CH - CH_2OH \rightarrow$ HOH $C_6H_5-C(-O^+H_2) = CH-CH_2OH \rightarrow C_6H_5 - COCH_2CH_2OH$. Можно, однако, допустить образование переходного кольчатого комплекса (A) с участием енольной формы. 3-фенилпропин-2-ол (V) не является промежуточным соединением в р-ции, поскольку он в этих условиях не дает III и IV, а превращается в неизвестное в-во состава $C_{20}H_{18}O_3$.

$C_6H_5C(-O-H\,O^+H_2)(CHR)CH_2OH$ A

Смесь 35%-ного II (7, 5 моля), параформальдегида (VI) (2,5 моля), H_2SO_4 (16 *г*) и I (2 моля) размешивается при 90° 7 час. Извлеченные C_6H_6 в-ва после отгонки р-рителя дистиллируются в вакууме. Собираются фракции: 1)35 *г*, т. кип. 65—100°/0,2 *мм*, 2) 71,5 *г*, т. кип. 100,5°/0,25 *мм*, 3) 17 *г*, т. кип. 100,5—111°/0,3 *мм*, 4) остаток, 20 *г*. Из фракции 1 после вторичного фракционирования выделен ацетофенон (VII); семикарбазон, т. пл. 193,0 — 194,0° и метиловый эфир III; семикарбазон, т. пл. 155,9—156,4°. Из фракции 2 выделен III, выход 24%, т. кип. 98°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5450, d_4^{20} 0,1170; оксим, т. пл. 115,8 — 116,2° (из воды); семикарбазон, т. пл. 160,0—160,6° (из воды); нафтилуретан, т. пл. 114,9—115,1° (петр. эф.); бензоат, т. пл. 60,6—60,9° (из петр. эф.). Из фракции 3 получен с малым выходом IV, т. пл. 49,3—49,7° (из сп.), который при действии HCl превращен в 1,3-дихлор-2-бензоилпропан, т. пл. 54,6—54,9°; динафтолметан, т. пл. 198,5—199,5° (из 65%-ного сп.). Гидрированием IV в абс. спирте на Pt получен 5-(оксифенилметил)-*м*-диоксан, его бензоат имеет т. пл. 82,4—82,9°. После перекристалл. фракции 4 выделено соединение $C_{20}H_{18}O_3$, т. пл. 91,4—91,7°; оксим, т. пл. 158—159° (из 80%-ного сп. и петр. эф.). Для получения IV с хорошим выходом обрабатывали, как указано выше, смесь 5 молей 37%-ного II, 5 молей VI, 80 *г* H_2SO_4 и 1 моля I. Продукт р-ции дистиллируют немедленно в вакууме, дистиллат фракционируют с колонкой 7 тарелок при 85—118°/4 *мм*, и после удаления низкокипящей фракции получают перекристаллизацией остатка из этанола 63 *г* чистого IV, выход 32,8%. При выдерживании 2 молей I с 150 *г* VI и 800 *г* 95%-ной HCOOH при 104° получают 23 *г* IV. Из смеси 3 молей VI, 3 молей VII, 4 *г* K_2CO_3 и 600 *мл* CH_3OH после стояния 7 дней при ~20° получают 1,3-диметокси-2-бензоилпропан, выход 52 *г*, т. кип. 95—99°/0,12 *мм*, n_D^{20} 1,5203—1,5219 (средняя фракция для анализа, т. кип. 96°/0,4 *мм*, n_D^{20} 1,5218, d_4^{20} 1,0879); при размешивании его с HCl выделяется 1,3-дихлор-2-бензоилпропан, который при действии $NaOCH_3$ при 30° переходит в $C_{11}H_{12}O_2$, т. кип. 89°/0,4 *мм*, n_D^{20} 1,5349. Из смеси VII (3 моля), II (10 молей), VI (5 молей) и 40 *г* H_2SO_4 после выдерживания 7 час. при 90° получают III, выход 25%. Из V (1,5 моля), VI (2 моля), II (5,5 моля) и 15 *г* H_2SO_4 получено в-во $C_{20}H_{18}O_3$, выход 5%. Приведены УФ-спектры полученных соединений. А. Я.

64807. Действие нуклеофильных реагентов на α-галоидозамещенные кетоны. Чубар (Action des réactifs nucléophiles sur les cétones α halogénées. Tchoubar Bianca, m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1363—1383 (франц.)

Систематизированы многочисленные материалы по изучению р-ции дегалоидирования α-хлоркетонов нуклеофильными реагентами B^- (OH^-, RO^-, CN^-, NH_2^- и др.) или BH (напр. R_2NH). Все α-хлоркетоны (*A*) обладают максимально шестью (1,2,3,4,5,6) и минимально тремя (1,2,3) электрофильными центрами. По этому признаку они разделены на четыре группы (*1—4*). Атом H при C_β здесь не учитывается. При действии BH или B^- в направлениях 2,3,6 образуются соответственно: продукты замещения $-\underset{\alpha}{C}BHCOCH<$ (I), кетоны $-CH_2CO\underset{\alpha}{C}H<$ (II), ненасыщ. кетоны $>C=\underset{\alpha}{C}HCOCH<$ (III). Атака положений 1,4,5 сопровождается перегруппировкой Фаворского с образованием к-т или их производных $>\underset{\alpha}{C}(COB)\underset{\alpha_1}{C}H<$ (IV) или $>\underset{\alpha}{C}H\underset{\alpha_1}{C}(COB)<$ (V), причем V образуется только при атаке положения 4. Действие BH в направлении 1 нормально приводит к образованию окиси $\overline{OCHR - CB}CH<$ (VI). Если стерич. препятствия в молекуле или ее неблагоприятная ориентация какой-либо поверхностью, напр. твердыми KOH и NaOH, мешают образованию VI, то происходит перегруппировка типа бензильной. Действие BH в направлении 4 производит перегруппировку с промежуточным образованием циклопропанона, а в направлении 5 — через промежуточную стадию кетона $OC = \underset{\alpha}{C}R\underset{\alpha_1}{C}H<$. Все процессы

$$\underset{\beta}{\overset{(6)}{RR'CH}} - \underset{\alpha}{\overset{(2)(5)(3)}{CHCl}} - \overset{(1)}{CO} - \underset{\alpha_1}{\overset{(4)}{CHR''}}\ A;\quad -\underset{\alpha}{C}HClCO\underset{\alpha_1}{C}H< (1);$$

$$>\underset{\alpha_1}{C}ClCO\underset{\alpha_1}{C}H< (2);\quad -\underset{\alpha}{C}HClCO\underset{\alpha_1}{C}\lessdot\ (3);\quad >\underset{\alpha}{C}ClCO\underset{\alpha_1}{C}\lessdot\ (4)$$

конкурируют и их относительные скорости обусловлены строением и свойствами α-хлоркетонов и реагентов, а также условиями опыта. Сильные основания способствуют перегруппировке, а слабые — р-ции замещения. Реактивы со стерически усложненными молекулами (C_4H_9ONa, некоторые амины) замедляют р-ции образования I и VI и дают преимущество другим процессам. Дана схематич. сводка, показывающая, что при действии твердых NaOH и KOH все четыре группы α-хлоркетонов дают IV или V и кетолы. При действии сильных оснований (OH^-, CH_3O^-, $C_2H_5O^-$) 1,2,3 группы образуют IV или V, VI или ацетали, а 4-я группа только VI или ацетали. Со слабыми основаниями в 1 и 3 группах получают I, а во 2 и 4 группах — I и III. А. К.

64808. Гидролиз амидов двуосновных кислот. Часть III. Кислотный гидролиз метил-, нитро- и аминомалонамидов и метилмалонаминовой кислоты. Айвори, Пакер, Стюарт, Стоун, Вон (The hydrolysis of amides of dibasic acids. Part III. The acid hydrolysis of methyl-, nitro- and amino-malonamides and of methylmalonamic acid. Ivory H. G., Packer J., (Miss), Stewart B. Louise, Stone H. M., Vaughan J.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2652—2655 (англ.)

Изучалась кинетика гидролиза (в присутствии 0,125—0,75 *M* HCl) метил-(I), нитро-(II) и амино-(III)малонамидов при 80 и 98° и метилмалонаминовой к-ты (IV) при 80°. В I вторая амидная группа гидролизуется чуть медленнее, чем первая, в II наоборот. В III вторая аминогруппа гидролизуется значительно быстрее, чем первая. Как электронофильные, так и электроноотталкивающие группы, введенные в метиленовую группу малонамида, уменьшают скорость кислотного гидролиза. Авторы считают, что их данные находятся в соответствии с той точкой зрения, что при протекании гидролиза по механизму $A_{Ac}2$ полярные эффекты слабы и маскируются более сильными стерическими влияниями.

$$RCH_2CONH_2 + HO_3^+ \rightleftarrows RCH_2CON^+H_3 + H_2O$$

ХИМ

$$H_2O: + RCH_2CON^+H_3 \rightarrow [H_2O^{\sim 1/2+} \ldots CO(CH_2R) \ldots NH_3^{\sim 1/2+}] \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2O^+ - CO - CH_2R + :NH_3$$
$$RCH_2COO^+H_3 + NH_3 \rightarrow RCH_2COOH + NH_4^+$$

I получен действием насыщ. спирт. NH_3 при 130° на этилметилмалонат (**V**), т. пл. 208°. **IV** получена из **V** следующим образом: **V** превращен в кислый эфир путем контролируемого гидролиза спирт. щелочью при ~20°, кислый эфир обрабатывался избытком жидкого NH_3 (2 дня), полученный метилмалонат аммония растворялся в спирте, пропускался сухой HCl до pH ≈2, остаток NH_4Cl осаждался эфиром, р-р выпаривался, т. пл. **IV** 104—106° (разл.; из диэтилкетона). Части **I** и **II** см. J. Chem. Soc., 1952, 4516, 3264. А. Р.

64809. Щелочное расщепление иодидов 2-ароилоксиэтилдиметилсульфония. Вычисление констант Хамметта для некоторых орто-заместителей. Мамалис, Райдон (The alkaline fission of 2-aroyloxyethyldimethylsulphonium iodides: The evaluation of Hammett's substituent constants for some ortho-substituents. Mamalis P., Rydon H. N.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1049—1065 (англ.)

Щелочное расщепление сульфониевых производных общей ф-лы $RC_6H_4COOCH_2CH_2S^+(CH_3)_2J^-$ (**I**) протекает в 2 стадии: а) **I** + NaOH ⇄ $RC_6H_4COONa + CH_2{=}CHS^+(CH_3)_2J^-$ (**II**) + H_2O; б) **II** + NaOH → $CH{\equiv}CH + S(CH_3)_2 + NaJ + H_2O$. Первая стадия идет при ~20°, вторая требует нагревания до 95°. Изучена кинетика первой р-ции при 25° и различных pH для тринадцати **I**. На основании полученных данных, а также условий образования из **I** в-в **II**, $HOCH_2CH_2S^+(CH_3)_2J^-$ (**III**) и $O[CH_2CH_2S^+(CH_3)_2J_2^-)]$ (**IV**) авторы обсуждают возможные механизмы р-ций и приходят к выводу об обратимости р-ции (а). Эта р-ция второго порядка и строго первого порядка относительно ионов сульфония и OH. Наличие в фенильной группе электроноакцепторного заместителя ускоряет р-цию, электронодонорного — замедляет; орто-эффект не наблюдается. Вычислены значения константы Хамметта σ для о-NO_2, о-Cl, о-CH_3 и о-CH_3O-групп. RC_6H_4COCl (1 моль) добавляли к 1 молю $HOCH_2CH_2SCH_3$ (**V**) и 1,5—2,5 моля C_5H_5N при т-ре < 30°, затем нагревали 2 часа, подкисляли 2 н. HCl, экстрагировали $CHCl_3$ и перегоняли. Этим методом были получены следующие $RC_6H_4COOCH_2CH_2SCH_3$ (перечисляются R, выход в %, т. кип. °С/*мм* или т. пл. и $n^{20}D$): H (**VI**), 65, 132/2, —; о-NO_2 (**VII**), —, —, —; м-NO_2 (**VIII**), —, —, —; п-NO_2 (**IX**), 83, 70 (из водн. сп.), —; о-Cl (**X**), 80, 110—111/0,2, 1,5580; м-Cl (**XI**), 75, 110/0,15, 1,5550; п-Cl (**XII**), 70, 108/0,1, 1,5594; о-CH_3 (**XIII**), 87, 100/0,1, 1,5433; м-CH_3 (**XIV**), 81, 108/0,2, 1,5419; п-CH_3 (**XV**), 79, 108/0,5, 1,5441; о-CH_3O (**XVI**), 79, 132/0,2, 1,5518; м-CH_3O (**XVII**), 81, 130/0,2, 1,5485; п-CH_3O (**XVIII**), 88, 132/0,2, 1,5560. **IX** (20 *г*) и 30 *г* восстановленного Fe в 80%-ном спирте кипятили, добавляли конц. HCl (экзотермич. р-ция), снова нагревали 0,5 часа. Получен 2-п-аминобензоилоксиэтилметилсульфид (**XIX**), выход 83%, т. пл. 89—90° (из сп.); **XIX** дает N-ацетилпроизводное, т. пл. 119—120° (из водн. сп.). Соответствующий сульфид (1 моль) оставляли на ночь при ~20° с 2 молями CH_3J большей частью в ацетоне, и получали **I**. Этим методом были получены следующие **I** (указываются исходное соединение, выход в %, т. пл. в °С): **VI**, 85, 132—133 (разл., из сп.), пикрилсульфинат, т. пл. 193—194° (разл., из CH_3OH); **VII**, 37, 118 (разл., из сп.); **VIII**, 69, 139,5 (разл., из водн. сп.); **IX**, 79, 138 (разл., из водн. сп.), пикрилсульфонат, т. пл. 181° (из CH_3OH); **X**, 54, 101 (разл., из сп.); **XI**, 55, 138 (разл., из сп.); **XII**, 51, 153 (разл., из воды); **XIII**, 74, 117—118 (разл., из сп.), пикрат, т. пл. 170—171° (из воды), и пикрилсульфонат, т. пл. 167° (из CH_3OH); **XIV**, 64, 109—110 (разл., из сп.); **XV**, 89, 133,5 (разл., из CH_3OH), пикрилсульфонат, т. пл. 151° (из водн сп.); **XVI**, 65, 110—111 (разл., из сп.); пикрисульфонат, т. пл. 184—185° (из CH_3OH); **XVII**, 74, 129 (разл., из сп.); **XVIII**, 66, 126—127,5 (разл., из сп.). Определена растворимость различных **I** в воде при 25°. Перемешивание или встряхивание **I** с избытком AgCl дает соответствующие хлориды (**XX**). Были получены следующие **XX** (перечисляются R, выход в %, т. пл. °С): H, 69, 152 (разл., из абс. сп. и абс. эф.); м-NO_2, 81, 136—137 (разл., из абс. сп.); п-NO_2, 87, 109 (разл., из сп.); п-CH_3, 60, 148 (разл., из сп.-эф.); п-Cl, 68, 166 (разл., из сп.). **VI** и 5,8 *мл* 30%-ной H_2O_2 при стоянии в ацетоне дают 2-бензоилоксиэтилметилсульфоксид (**XXI**), выход 93%, т. пл. 65—66° (из эф.-петр. эф.). Окисление **XXI** в р-ре ацетона $KMnO_4$ дает соответствующий сульфон (**XXII**) с выходом 93%, т. пл. 62,5—63,5° (из водн. сп.). **XXII** был получен также при обработке **VI** в CH_3COOH 30%-ной H_2O_2, выход 74%, т. пл. 62,5—63,5° (из водн. сп.). **IX**, окисленный подобным образом дал с выходом 74% метил-2-п-нитробензоилоксиэтилсульфон, т. пл. 137—138° (из сп.-этилцеллосольва). Этил-2-оксиэтилсульфид в C_5H_5N с C_6H_5COCl дает 2-бензоилоксиэтилэтилсульфид (**XXIII**), выход 79%, т. кип. 86—88°/0,03 *мм*. **XXIII** при стоянии с CH_3J дал иодистый (2-бензоилоксиэтил)-этилметилсульфоний, выход 85%, т. пл. 110—111° (разл., из сп.). Окисление **XXIII** H_2O_2 в CH_3COOH дает соответствующий сульфон, выход 65%, т. пл. 38° (из сп.-петр. эф.). Р-цией **V** в C_5H_5N с бензоилхлоридом получен 2-бензоилоксиэтилфенилсульфид (**XXIV**), выход 70%, т. кип. 134°/0,04 *мм*. **XXIV** дает соответствующий сульфон с выходом 89%, т. пл 123° (из сп.). $HOCH_2CH_2SC_6H_5$ аналогично обработанный п-нитробензоилхлоридом дал 2-п-нитробензоилоксиэтилфенилсульфид, выход 64%, т. пл. 52—54° (из водн. сп.). Из 2-оксиэтил-о-нитрофенилсульфида получен с выходом 97% 2-бензоилоксиэтил-о-нитрофенилсульфид (**XXV**), т. пл. 111—112° (из сп.). Окисление **XXV** 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH дает соответствующий сульфон, выход 87%, т. пл. 99—100° (из водн. сп.). Аналогично **XXV** получен его пара-изомер, т. пл. 60—61° (из сп.). Бензоилирование 3-оксипропилметилсульфида (**XXVI**) приводит к 3-бензоилоксипропилметилсульфиду (**XXVII**), выход 94%, т. кип. 116—118°/0,04 *мм*. **XXVII** при стоянии с CH_3J образует иодид 3-бензоилоксипропилдиметилсульфония с выходом 78%, т. пл. 100° (разл., из сп.). Из **XXXI** получено 3-п-нитробензоилоксипроизводное, которое при стоянии с CH_3J дает иодид диметил-3-п-нитробензоилоксипропилсульфония (**XXVIII**), выход 56%, т. пл. 116° (разл., из сп.). Часовое нагревание 4-хлорбутилбензоата с CH_3SNa в CH_3OH приводит к образованию 4-бензоилоксибутилметилсульфида (**XXIX**), выход 40%, т. кип. 100—101°/0,07 *мм*. **XXIX** дает иодид 4-бензоилоксибутилсульфония (**XXX**), т. пл. 118—119° (разл., из сп.). Ни 4-хлорбутил-п-нитробензоат (приготовленный из тетраметиленхлоргидрина, выход 54%, т. пл. 39°; из сп. с небольшим кол-вом ацетона), ни 5-хлорпентилбензоат не вступают в р-цию с CH_3SNa. C_6H_5COOK (58 *г*) при нагревании 18 час. с р-ром 2-диметиламиноэтилхлорида в толуоле дает 2-диметиламиноэтилбензоат, т. кип. 99—105°/1 *мм* (выход 40 *г*), который при стоянии с CH_3J дает иодид триметил-2-бензоилоксиэтиламмония (**XXXI**), выход 93%, т. пл. 246—247° (разл., из CH_3OH). Аналогично из 2-диметиламиноэтил-п-нитробензоата получен иодид триметил-2-п-нитробензоилоксиэтиламмония, выход 96%, т. пл. 255—256 (разл., из сп.). 2-хлорэтилметилсульфид и CH_3J при стоянии дают иодид диметил-2-хлорэтилсульфония (**XXXII**) с выходом 38%, т. пл. 90—91° (из сп.-эф.); пикрилсульфонат, т. пл. 218° (из CH_3OH). Смесь 3,78 *г* **XXXII** и 0,6 *г* NaOH в воде в присутствии

XUM

6,3 *г* $NaHCO_3$ стояла 2 дня, pH доводили до 5 добавлением 2 н. HCl и прибавляли 4 *г* пикрилсульфоната Na (**XXXIII**), получили пикрилсульфонат диметилвинилсульфония (**XXXIV**) с выходом 90%, т. пл. 199—200° (разл., из CH_3OH). Р-ция **V** с CH_3J в ацетоне дает **III**, выход 51%, т. пл. 56—57° (разл., из сп.); пикрилсульфонат (**XXXV**), т. пл. 169—170° (из CH_3OH). 1,4-дитиан и CH_3J нагревали 12 час. в спирте. Полученный осадок переведен в дитианмонометопикрилсульфонат, т. пл. 240—242° (из воды). Аналогично получен пикрилсульфонат диметил-2-метилтиоэтилсульфония, т. пл. 160° (из воды; повторно затвердевает и разлагается при 200°). *Бис*-2-меркаптоэтиловый эфир в водн. NaOH при обработке $(CH_3)_2SO_4$ дает *бис*-2-метилтиоэтиловый эфир (**XXXVI**), т. кип. 110°/11 *мм*. **XXXVI** с CH_3J дает **IV**, т. пл. 142—143° (разл., из сп. с небольшим кол-вом воды); соответствующий пикрилсульфонат (**XXXVII**), т. пл. 215—216° (из воды). Встряхивание **IV** с AgCl дает соответствующий *бис*-хлорметилат (**XXXVIII**), т. пл. 196—197° (разл., из абс. сп.-эф.). Обработка **XXXVI** в CH_3COOH 30%-ной H_2O_2 дала *бис*-2-метилсульфонилэтиловый эфир (**XXXIX**), т. пл. 78° (из хлф.-петр. эф.). Аналогично **XXXVII** были получены следующие пикрилсульфонаты: аллилдиметилсульфония (**XL**), т. пл. 175—176 (из CH_3OH); 3 -оксипропилдиметилсульфония (**XLI**), т. пл. 155° (из CH_3OH); 2-оксиэтилтриметиламмония, т. пл. 245° (разл., из CH_3OH). При титровании **I** (R = H) в воде с NaOH и индикатором выход продуктов р-ции зависит от кол-ва NaOH; так 0,01 *M* NaOH дает в конечном счете 68% **XXXIV** и 18% **XXXV**, а 0,005 *M* соответственно 72% и 18%. Были изучены следующие **I** (перечисляются R, выход в % **XXXIV** и **XXXV** соответственно при 0,01 *M* и 0,005 *M*): *o*-NO_2, 77, 12, 75, 10; *м*-NO_2, 8, 74, 15, 82; *n*-NO_2, 6,69, 8, 73; *o*-Cl, 66, 3, 62,5; *м*-Cl, 38, 52, 41, 47; *n*-Cl, —, —, 60, 30; *o*-CH_3, 93, 0,97, 0; *м*-CH_3, 73, 15, 74, 10; *n*-CH_3, 70, 15, 87, 2; *o*-CH_3O, 82, 0, 82, 0; *м*-CH_3 O,80, 11, 82, 0; *n*-CH_3O, 83, 0, 84, 0. **XXVIII**, обработанный подобным образом дал *n*-$NO_2C_6H_4COOH$ (выход 96%) и **XLI** (выход 59%), **XL** отсутствовал. Р-ция **I** (R = H) с CH_3ONa в CH_3OH привела к пикрилсульфонату 2-метоксиэтилдиметилсульфония, выход 51%, т. пл. 177° (из CH_3OH). 0,01 моля **I** (R = H) обрабатывали 10 *мл* NaOH и оставляли на 6 час., прибавляли **XXXIII** и получали 70% **XXXIV**, 7% **XXXV**; **XXXVII** не получен. Если после 6 час. прибавить дополнительно 2,4 *мл* NaOH и снова оставить стоять, то выход продуктов соответственно равен 0, 9 и 73%. Получен *бис*-2-метилтиоэтилбисметопикрат, т. пл. 175—176° (из воды с небольшой добавкой спирта) и Са-пикратное соединение *бис*-метопикрата, т. пл. 232° (из сп.-воды). Любой пикрат при встряхивании с 4 н. HCl (с нитробензолом) дает *бис*-хлорметилат, который нагреванием (3 часа) с NaJ в ацетоне переведен в **IV**. Проведены опыты по превращению различных сульфониевых соединений под действием щелочи. Г. Б.

64810. Механизм расщепления арилсульфонилглицинов и их N-замещенных. Николенко Л. Н., Контюг В. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 156—159

Арилсульфонилглицины $RSO_2N(R')CH_2COOH$ (**Ia** R = C_6H_5, R' = H; **б** R = *n*-$CH_3C_6H_4$, R' = CH_3) расщепляются при нагревании до 240° с 0,5 н. NaOH с образованием сульфиновой к-ты RSO_2H (**II**), амина (аммиака, если R' = H) и глиоксиловой к-ты (**III**), которая в этих условиях диспропорционируется в гликолевую и щавелевую (**IV**) к-ты. Полагаю, что расщепление **I** при нагревании с р-ром NH_3 протекает по этой же схеме, но **II** в среде NH_3 восстанавливается при действии **III** или **IV** до RSH или диспропорционируется с образованием RSH, RSSR и RSO_3H. Реакционную массу, полученную нагреванием 4 *г* **Ia** и 120 *мл* 0,5 н. NaOH (6 час., 240°), профильтровали. Из одной половины фильтрата выделены 86% NH_3 и 65% Fe^{3+}-соли **IIa**, которая с выходом 94% переведена в $(C_6H_5SO_2H)_2 \cdot NH_2NH_2$ (**V**), т. пл. 127,5°. **V** получена также из **IIa** и $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, т. пл. 128°. Из другой половины фильтрата обработкой р-ром $(CH_3COO)_2Ca$ получено 92% Са-соли **IV**, т. пл. **IV** 101—102°. В случае **Iб** (2 *г*) из первой половины фильтрата получено 66% $CH_3NH_2 \cdot HCl$, т. пл. 226—228° (из абс. сп.), а из второй половины выделено 0,55 *г* **IIб**, т. пл. 83—84°, **IIб**·$C_6H_5NH_2$, т. пл. 116—117°. 2 *г* **IIa**, 1,5 *г* **IV** и 20 *мл* 6%-ного р-ра NH_3 нагревали 6 час. при 240°; после продувания через реакционную массу воздуха получено 71,5% $C_6H_5SSC_6H_5$, т. пл. 55—57°. В. К.

64811. Кинетика и механизм галогенирования ароматических соединений гипогалоидными кислотами. Часть II. Ориентирующие действия заместителей при бромировании ароматических эфиров бромноватистой кислотой. Бранч, Джонс (Kinetics and mechanism of aromatic halogenation by hypohalous acids. Part II. Directive effects of substituents in the bromination of aromatic ethers by hypobromous acid. Branch S. J., Jones Brynmor), J. Chem. Soc., 1955, August, 2921—2926 (англ.)

Изучена кинетика бромирования замещенных в ядре ароматических эфиров бромноватистой к-той в 75%-ной CH_3COOH при 20° (см. часть I РЖХим, 1955, 42625). Относительные ориентирующие действия (ОД) заместителей в 1, 2, 4-ROC_6H_3XY определялись из отношений констант 2-го порядка скоростей бромирования эфиров с группой OR и OCH_3-группой: ОД = $100k^{OR}_{XY}/k^{OCH_3}_{XY}$. Значения ОД почти не зависят от X и Y и определяются природой R, составляя при R: C_2H_5 200, *н*-C_3H_7 225, *изо*-C_3H_7 300—396, *н*-C_4H_9 230, *изо*-C_4H_9 271, *н*-C_5H_{11} 232, *изо*-C_5H_{11} 262, *н*-C_8H_{17} 218. Эти значения очень близки к ранее найденным значениям ОД для хлорирования (J. Chem. Soc., 1935, 1832), несмотря на участие реагентов различного типа (Br^+, либо H_2OBr^+ в случае бромирования и Cl_2 в случае хлорирования). В обоих случаях скорость р-ции возрастает с разветвлением R. При R = *изо*-C_3H_7 ОД варьирует при переходе от одного эфира к другому и при переходе от хлорирования к бромированию. ОД для эфиров бензильной и замещенных бензильных групп совпадает со значениями ОД при хлорировании. Для *n*-монозамещ. эфиров бромирование идет большей частью слишком быстро для прямых кинетич. измерений. Однако соответствующие константы скорости были вычислены и относительных значений ОД. Отсюда составился ряд скоростей бромирования при различных заместителях в ядре: $NO_2 < COOCH_3 < COOC_2H_5 < Cl < Br < F$ (< H). Расчет в случае галогенов подтвержден экспериментальными данными, причем порядок их расположения в ряд считается доказательством наличия мезомерного эффекта, возрастающего от Br к F. Алкилфенильные эфиры получались по большей части кипячением смеси 1 моля соответствующего фенола в циклогексаноле с 5—8 молями безводн. K_2CO_3 и 1,2 моля алкилиодида 1—3 часа. 2-бромэтил-2,4-дихлорфениловый эфир получен нагреванием 2,4-дихлорфенола в ацетоне с этилендибромидом и избытком K_2CO_3; выход 50%; (образовался также 1,2-*бис*-(2,4-дихлорфенокси)-этан, т. пл. 134°). 3-бромпропил-2,4-дихлорфениловый эфир синтезирован аналогичным путем. Действием Br_2 в CH_3COOH на *n*-оксибензойную к-ту получена 3-бром-4-оксибензойная к-та, а из нее соответствующие метиловый и этиловый эфиры. Действием хлорамина — Т на салициловую к-ту получена 5-хлор-2-оксибензойная к-та и действием Br_2 в CH_3COOH — 5-бром-2-оксибензойная к-та, а алкилированием — соответствующие 2-алкокси-5-галогенобензоаты 2-Бром-4-фторанизол синтезирован

ХИМ

из *п*-фторанизола (7 *г*) и Br_2 (8 *г* в 50 *мл* CH_3COOH) в смеси с 10 *г* CH_3CO_2Na в миним. кол-ве CH_3COOH (1 час). Аналогично получен 2-бром-4-хлоранизол; 4-бром-2-хлоранизол получали действием (24 часа) дихлорамина - Т в CH_3COOH (7 *г* в 50 *мл*) на *п*-броманизол в CH_3COOH (9,3 *г* в 50 *мл*), добавлением воды и перекристаллизацией из CH_3OH. Ниже для эфиров 1, 2, 4 — ROC_6H_5XY перечисляются X, Y, R, т. пл. °C, т. кип. °C/*мм*, *k* скорости бромирования при 20° в 75%-ной CH_3COOH *л · моль*$^{-1}$ *· сек*$^{-1}$: H, NO_2, CH_3, 52,5, —, 0,162; H, NO_2, C_2H_5, 59, —, 0,330; H, NO_2, *н*-C_3H_7, —, 126,2, 0,353; H, NO_2, *изо*-C_3H_7, —, —, 0,642; H, NO_2, *н*-C_4H_9, 32, 148,5, 0,360; H, NO_2, *н*-C_5H_{11}, —, 147/2, 0,359; H, NO_2, *н*-C_8H_{17}, —, 219/4, —; H, NO_2, $CH_2C_6H_5$, 106, —, 0,113; Cl, Cl, CH_3, 29, 229/760, 0,283; Cl, Cl, C_2H_5, 32, 237/760, 0,566; Cl, Cl, *н*-C_3H_7, —, 109/4, 0,634; Cl, Cl, *изо*-C_3H_7, —, 94,2, 1,034; Cl, Cl, *н*-C_4H_9, —, 121/3, 0,645; Cl, Cl, *изо*-C_4H_9, —, 148/12, —; Cl, Cl, *н*-C_5H_{11}, —, 228/760, 0,652; Cl, Cl, *изо*-C_5H_{11}, —, 157/10, —; Cl, Cl, $CH_2C_6H_5$, 61, —, 0,205; Cl, Cl, CH_2CH_2Br, —, 134/2, 0,0455; Cl, Cl, $(CH_2)_3Br$, —, 148/2, 0,160; Cl, Cl, CH_2COOH, —, —, 0,023; Cl, Cl, $(CH_2)_2COOH$, —, —, 0,0136; Cl, Cl, $CH(CH_3)COOH$, —, —, 0,0274; Br, Br, CH_3, 61, —, 0,373; Br, Br, C_2H_5, 53, —, 0,747; Br, Br, *н*-C_3H_7, —, 140/7, 0,852; Br, Br, *изо*-C_3H_7, —, 139/6, 1,36; Br, Br, *н*-C_4H_9, —, 169/8, 0,860; Br, Br, *изо*-C_4H_9, —, 158/5, 1,01; Br, Br, *н*-C_5H_{11}, —, 178/8, 0,880; Br, Br, *изо*-C_5H_{11}, —, 182/10, 0,974; Br, Br, $CH_2C_6H_5$, 68, —, 0,265; Cl, $COOCH_3$, CH_3, 93, —, 0,0626; Cl, $COOCH_3$, C_2H_5, 48, 168/12, 0,124; Cl, $COOCH_3$, *н*-C_3H_7, —, 182/12, 0,140; Cl, $COOCH_3$, *изо*-C_3H_7, —, —, 0,208; Cl, $COOC_2H_5$, CH_3, 76, —, 0,0648; Cl, $COOC_2H_5$, C_2H_5, 51, —, 0,130; Cl, $COOC_2H_5$, *н*-C_3H_7, —, 179/7, 0,145; Cl, $COOC_2H_5$, *изо*-C_3H_7, —, —, 0,224; Cl, $COOC_2H_5$, *н*-C_4H_9, —, 186/8, 0,153; Cl, $COOC_2H_5$, *н*-C_5H_{11}, 24, 190/7, 0,153; Br, $COOCH_3$, CH_3, 94, —, 0,084; Br, $COOCH_3$, C_2H_5, 46, 177/15, 0,166; Br, $COOCH_3$, *н*-C_3H_7, —, 192/7, 0,192; Br, $COOCH_3$, *изо*-C_3H_7, —, —, 0,305; Br, $COOC_2H_5$, CH_3, 73, —, 0,0881; Br, $COOC_2H_5$, C_2H_5, 60, —, 0,177; Br, $COOC_2H_5$, *н*-C_3H_7, 35, 179/5, 0,200; Br, $COOC_2H_5$, *изо*-C_3H_7, —, —, 0,319; Br, $COOC_2H_5$, *н*-C_4H_9, —, 190/8, 0,205; Br, $COOC_2H_5$, *н*-C_5H_{11}, 28, 224/7, 0,206; $COOCH_3$, Cl, CH_3, —, 148/9, 0,256; $COOCH_3$, Cl, C_2H_5, —, 156/9, —; $COOCH_3$, Cl, *изо*-C_3H_7, —, —, 0,84; $COOCH_3$, Br, CH_3, 38, 168/15, 0,345; $COOCH_3$, Br, C_2H_5, 48, 160/8, 0,686; $COOCH_3$, Br, *изо*-C_3H_7, —, —, 1,02; H, F, *о*-нитробензил, 62, —, 15,6; H, F, CH_2COOH, 106, —, 9,5; H, Cl, *п*-нитробензил, 102, —, 11,7; H, Cl, *о*-нитробензил, 69, —, 9,5; H, Cl, CH_2COOH, 157, —, 4,1; H, Cl, $(CH_2)_2COOH$, 138, —, 38 (в другом месте 35. *Реф.*); H, Cl, $CH(CH_3)COOH$, 116, —, 5,0; H, Br, CH_2COOH, 158, —, 5,6; H, Br, $(CH_2)_2COOH$, 146, —, 51; Br, F, CH_3, —, 87/3, 0,829; Br, Cl, CH_3, —, 95/2, 0,349; Cl, Br, CH_3, 69, —, 0,296; H, *п*-$C_6H_4NO_2$, *н*-C_8H_{17}, 26, —, 0,349; кроме того получены следующие значения k_2 для некоторых ди- и полизамещ. фениловых эфиров в тех же условиях опыта: α-2,6-дихлорфеноксипропионовая к-та, 0,003; 2,6-диброманизол, 0,008; 2,4-дихлор-3,5-ксилилоксиуксусная к-та, 3,1; 4-хлор-2-нитро-3,5-ксилиланизол, 0, 742; 4-хлор-2-нитро-3,5-ксилилфенетол, 1,42; 4-хлор-2-нитро-3,5-ксилилфенетол, 1,42; 4-хлор-2-нитро-3,5-ксилилбензиловый эфир, 0,493 Г. П.

64812. Галогенирование фениловых эфиров и анилидов. Часть XVII. Исследование в области аддитивного эффекта заместителей в бензилфениловых эфирах. Джонс, Ричардсон (The halogenation of phenolic ethers and anilides. Part XVII. An investigation into the additive effects of substituents in bensyl phenyl ethers. Jones Brynmor, Richardson Eileen N.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2772—2775 (англ.)

При изучении кинетики хлорирования бензиловых эфиров крезолов, ксиленолов, оксибензофенонов, диоксидифенилсульфонов и оксидифенилов с заместителями, обладающими аддитивным эффектом, было ранее установлено постоянство отношений констант скоростей хлорирования (КСХ) замещ. эфира и соответствующего незамещ. (см. часть XVI РЖХим, 1956, 28884). В этом случае различия в КСХ могут быть связаны с энергиями активации, между тем как энтропийный эффект незначителен. Присутствие полярных орто-заместителей в бензильном или фенильном ядрах нарушает аддитивность и приводит к отклонениям от постоянства отношений КСХ. Измерены КСХ для ряда 2-нитро-, 2-хлор-, 2-метил-, 2,6-дихлор- и 2,4,6-триметилбензиловых эфиров. Из них только 2-хлорзамещ. сохраняют постоянство отношений КСХ. Для получения эфиров кипятят 3—6 час. спирт. р-р соответственно фенола C_2H_5ONa и $C_6H_5CH_2Cl$ (1 : 1 : 1), отгоняют спирт, разбавляют водой. Синтезированы следующие новые бензилфениловые эфиры $ArCH_2OAr'$ (перечисляются заместители в фенильном ядре, затем в бензильном ядре, т. пл. в °C): 4 - Br, 2 - CH_3, 62; 4 - Cl, 2,6 - Cl_2, 55; 2,4 - Cl_2, 2 - NO_2, 126; 2,4 - Cl_2, 2,6 - Cl_2, 127; 4-Cl-2-CH_3, 40; 4-Cl-2-CH_3, 2-NO_2, 110; 4-Br-2-CH_3, 2-CH_3, 28; 4-Cl-2-CH_3, 2,6 - Cl_2, 54; 2-Br-4-CH_3, 2 - CH_3, 48; *трет* 4-C_4H_9-2-Br, 2,6 - Cl_2, 107; 2,4 - Cl_2 - 3,5-$(CH_3)_2$, 2 - CH_3, 86; 2,4-Cl_2 - 3,5-$(CH_3)_2$, 2 - NO_2, 132. Р. Ж.

64813. Молекулярные перегруппировки. III. Механизм перегруппировки Вагнера — Меервейна в 1,2,2-трифенилэтиленовых системах. Коллинс, Боннер (Molecular rearrangements. III. The mechanism of the Wagner-Meerwein rearrangement in the 1,2,2-triphenylethyl system. Collins Clair J., Bonner William A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 92—99 (англ.)

Изучены р-ции 1,2,2-трифенилэтанола (**I**), его ацетата (**II**) и тозилата (**III**) меченных в фениле (а) и этиле (б) C^{14} с муравьиной, уксусной и *п*-толуолсульфокислотами (**IV**). Распределение C^{14} в продуктах р-ции исследовалось превращением их в бензофенон (**V**) и бензойную к-ту (**VI**). При обработке **IIа** (радиоактивность (*а*) = 1000) HCOOH и **IV** образуется олефин, окислением которого получают **V** и **VI**, в которых *а* распределено поровну (0,500 и 0,492 соответственно). При той же обработке **IIб** распределение *а* 0,663 и 0,332. Статистич. распределение *а* имеется также в **V** и **VI**, полученных из олефинов, образованных при обработке **Iб** и **IIб** одной HCOOH. Во второй группе р-ций не имеет место статистич. распределение *а*. Так, при обработке **IIIа** CH_3COOH + CH_3COONa *а* равны 0,395 и 0,593. Полученные **V** и **VI** из **IIIб** при той же обработке содержат *а* 0,471 и 0,517. При проведении р-ции в ацетон-водн. среде из **IIIа** *а* 0,222 и 0,744; из **IIIб** — 0,236 и 0,738. При обработке **Iа** и **Iб** **IV** в ксилоле *а* равно 0,479 и 0,524 (из **Iа**) и 0,602 для **IV** из **Iб**. В предположение, что р-ция идет через открытый (не циклич.) ион карбония, способный к изомеризации, авторы выводят на основании кинетич. рассуждений ф-лу. Данные расчета по этой ф-ле в пределах ошибки опыта соответствуют найденным значениям перегруппировки для р-ций, в которых нет статистич. распределения *а*. Авторы делают вывод, что р-ция проходит через промежуточное образование открытых ионов карбония. Никаких доказательств промежуточного образования ионов фенония не имеется. **Iб**, **IIб** и **IIIб** получены методом, аналогичным описанному в РЖХим, 1955, 11550. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 11551. З. П.

64814. Судьба карбонильного атома углерода в перегруппировке трополон — бензойная кислота. Дёринг, Денни (The structural fate of the carbonyl carbon atom in the tropolone — benzoic acid rearrangement. Doering W. von E., Denney

D o n a l d B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4619—4622 (англ.)

Перегруппировка 2,4,7-трибромтропона (**I**) и 2,7-дибромтропона (**II**), меченных в карбонильной группе C^{14}, в 2,4- и 2,5-дибромбензойные к-ты (**III** и **IV**) и соответственно в 2-бромбензойную к-ту (**V**), протекает таким образом, что вся радиоактивность оказывается сосредоточенной в карбоксильном атоме углерода. Это указывает, по мнению авторов, на приведенный механизм перегруппировки тропонов. Стадией, определяющей скорость, являются р-ции (*а*) и (*б*). Показано также, что при расширении циклич. кетонов действием CH_2N_2 карбоксильная группа остается у одного и того же углерода. Исходный циклогептанон-1-C^{14} (**VI**) получен р-цией 1,005 моля циклогексанона-1-C^{14} с радиоактивностью (*а*), 1,30 (здесь и ниже в *мμ кюри/мг* C) в 75 *мл* CH_3OH и 147,5 *мл* 30%-ного р-ра NaOH с 0,825 моля N-метил-N-нитрозомочевины (т-ра —10°, затем ~12 час., ~20°), выход **VI** 48%, *а* 1,11. Бромированием **VI** получен **I**, выход 33,6%, *а* 1,13; гидрированием **III** над Pd получен тропон-1-C^{14} (**VII**), выход 20%. **VII** обработкой Br_2 переведен в **II**, выход 10%, *а* совпадает с рассчитанной. 0,784 моля **II** (*а* 0,26) перегруппировываются в **V** (водн. р-р NaOH, 1/4 часа при ~100°, 3/4 часа, ~20°), выход 43%, *а* 0,256. 0,00583 моля **I** при обработке спиртовой щелочью (~100°) дают смесь **III** и **IV**, выход 89,6%, *а* 1,2. **III** и **IV** гидрированием превращают в бензойную к-ту (*а* 1,13), которую декарбоксилируют действием HN_3; получают CO_2 (в виде $BaCO_3$), *а* 8,08, и нерадиоактивный анилин. Аналогичным образом расщепляют **V**, получают $BaCO_3$, *а* 1,77, и неактивный *о*-броманилин. В. Я.

64815. Изучение изотопного эффекта углерода C^{14} при дикмановской конденсации диэтилфенилендиацетата. К а р р и к, Ф р а й (A carbon-14 isotope effect study of the Dieckmann condensation of diethyl phenylenediacetate. C a r r i c k W a y n e L., F r y A r t h u r), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4381—4387 (англ.)

Для изучения механизма дикмановской конденсации диэтилового эфира фениленуксусной к-ты (**I**) и установления стадии, определяющей скорость р-ции, применялся принцип измерения изотопного эффекта при замещении различных положений в молекуле **I**-C^{14}. С этой целью синтезированы диэтилфенилендиацетат-**I**-C^{14} (**I**-1-C^{14}) и диэтилфенилендиацетат -2-C^{14} (**I**-2-C^{14}). Изотопный эффект вычисляется по ф-ле $(k_c^{12}/k_c^{14} - 1)\cdot 100$, где k_c^{12}/k_c^{14} – отношение констант скоростей одной и той же р-ции с мечеными и немечеными соединениями. Внутримолекулярный изотопный эффект в 5,6% наблюдается с **I**-1-C^{14} и межмолекулярный изотопный эффект в 8,5% с **I**-1-C^{14} и **I**-2-C^{14}, когда р-цию проводят в р-ре $C_2H_5OH + C_2H_5ONa$ (80°, 1,5—2 часа). Поскольку стадией, включающей оба меченых положения, является образование связи C — C, делается вывод, что эта стадия определяет скорость р-ции. Р-ция протекает по указанному механизму. Найденные экспериментально величины изотопных эффектов значительно выше верхнего предела, рассчитанного теоретически и равного 3,8% (J. Bigeleisen, J. Chem. Phys., 1949, **17**, 675). Увеличение изотопного эффекта связано с непрерывной поляризацией в переходном состоянии, выражающейся в локализации π-электронов вначале на метиленовом углероде, а затем на кислороде карбонильной группы. Если р-цию с **I**-1-C^{14} проводить в р-ре толуола с Na (1/4—2 часа, 100°), наблюдается уменьшенное значение внутримолекулярного изотопного эффекта в 1,6%, связанное, видимо, с почти полной необратимостью стадии (1). Внутримолекулярный изотопный эффект получен при сравнении молярной активности (МА) CO_2 и МА 2-гидриндона, полученного при гидролизе и декарбоксилировании этилового эфира гидриндон-2-карбоновой-1 к-ты. Межмолекулярный изотопный эффект определен при сравнении МА **II** при 9% р-ции с ее МА при 100% р-ции или с МА **I**. Для получения **I**-C^{14} 1,2-$C_6H_4(CH_2Br)_2$ р-цией с $NaC^{14}N$ (получен из NaN_3 и $BaC^{14}O_3$) превращают в фенилендиацетонитрил-1-C^{14}, который с конц. H_2SO_4 дает фенилендиуксусную-1-C^{14} к-ту, этерификацией которой получают **I**-1-C^{14}. *о*-Толилмагнийбромид после обработки $C^{14}O_2$ дает *о*-толуиловую-**I**-C^{14} к-ту, выход 62%, восстановлением которой $LiAlH_4$ получают *о*-метилбензиловый спирт-1-C^{14} (выход 80%). Последний при обработке PBr_3 дает *о*-метилбензил-1-C^{14}- бромид (выход 69%), затем бромированием получают *о*-ксилилен-1-C^{14}-бромид (выход 70%), который по описанному выше способу превращают в **I**-2-C^{14}. В. Я.

64816. К вопросу о реакционной способности диалкиламинометилалкиловых эфиров и сходных по строению соединений. М и з у ч К. Г., Л а п и н а Р. А, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 839—842

Относительная реакционная способность (РС) диалкиламинометилирующих в-в типа R_2NCH_2X (**I**), где $X = OR'$, SR', NR_2 или NR'_2, сравнивалась по результатам их р-ции с C_6H_5MgBr (**II**). Соединения **I** ($X = OR'$ или SR') обладают большой РС и с высокими выходами дают с **II** третичные амины. Симметричные **I** ($X = NR_2$) реагируют с **II** вяло. Получить в-ва типа $R_2NCH_2NR'_2$ обменной р-цией аминов **I**, $X = OR'$ или **I**, $X = NR_2$ не удалось, и в качестве несимметричных **I**, $X = NR'_2$, исследовались N-(диэтиламинометил)-(**III**) и N-(пиперидинометил)-карбазолы (**IV**), которые также проявили высокую РС по отношению к **II**. Авторы считают, что РС в-в **I** определяется возможностью поляризации $CH_2 — X$ связи, которая должна быть больше у несимметричных соединений. К эфир. р-ру **II** (из 3,6 *г* Mg) прибавляют при 0° р-р 12,25 *г* диэтиламинометилнонилсульфида в 40 *мл* эфира, кипятят 3 часа, разлагают при —10° 75 *мл* 10%-ной HCl, солянокислый р-р амина обрабатывают конц. р-ром NH_3, экстрагируют эфиром N-бензилдиэтиламин (**V**), выход 90,8%, т. кипения 93°/12 *мм*. Из эфирного экстракта, отделенного от кислого слоя, выделен нонилмеркаптан, выход 97,5%, т. кип. 98—100°/15 *мм*. Аналогично получены при р-ции с **II** следующие третичные амины (перечисляются полученный амин, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. пикрата в °C, исходный амин): **V**, 95, 210—212,5/ /747, 121—121,6 (из сп.), диэтиламинометилэтиловый эфир; N-бензилпиперидин (**VI**), 6, —, 178—179,5, *бис*-пиперидинометилен; **V**, 93,2, —, —, **III**; **VI**, 93,6, 119—121/13, 179—180,5, **IV**. Наряду с **VI** выделен также карбазол соответственно с выходами 98,2% и 99,3%. И. М.

64817. Стереохимия реакции кетонизации енолов. З и м м е р м а н (The stereochemistry of the ketonization reaction of enols. Z i m m e r m a n H o w a r d E.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 5, 549—557 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1954, 30632) при р-ции C_6H_5MgBr (**I**) с метиловым эфиром *цис*-2-оксициклогексанкарбоновой

XUM

к-ты было получено соединение (II) с т. пл. 117°, которому авторы приписали структуру 1-фенил-2-бензоилциклогексана. Предполагалось, что II образовался в результате 1,4-присоединения I к 1-бензоилциклогексену (III), могущему возникнуть в условиях р-ции. С целью подтверждения этих предположений осуществлена р-ция III с I в присутствии каталитич. кол-в CuCl и при этом получен II и, в качестве побочного продукта, стереоизомер II (IV) с т. пл. 124°. Строение IV как *транс*-1-фенил-2-бензоилциклогексана было доказано синтезом путем конденсации *транс*-бензальацетофенона (V)с бутадиеном с последующим гидрированием образующегося 1-фенил-2-бензоилциклогексена-4 (VI). Конфигурация II как *цис*-изомера IV доказана его изомеризацией в IV под влиянием C_2H_5ONa. Возникновение при взаимодействии I с III менее устойчивого II, вероятно, является следствием того, что образующийся вначале енол (VII) реагирует быстрее с образованием II, чем IV. Для подтверждения этого предположения изучено действие на II и IV Br_2 в CH_3COOH. При этом II уже в мягких условиях дал 1-фенил-2-бром-2-бензоилциклогексан (VIII), в то время как попытки бромировать IV оказались безуспешными. Поскольку весьма вероятно, что легкость бромирования зависит от скоростей енолизации II и IV, то следовательно II енолизуется значительно быстрее, чем IV. При обработке VIII HJ при ~20° с почти колич. выходом получен II и, таким образом, вновь подтверждено направление кетонизации VI в менее устойчивый II. Исходя из этих результатов и из рассмотрения ряда литературных аналогий, автор предполагает, что направление р-ции кетонизации определяется предпочтительной прототропной атакой с менее пространственно затрудненной стороной двойной связи енола. Рассмотрение моделей возможных переходных состояний р-ций производных циклогексана, содержащих семициклич. енольную двойную связь, показывает, что из двух переходных состояний одно является более предпочтительным. Для аналогичных производных циклопентана это различие заметно меньше. III получен либо р-цией 58 *мл* C_6H_5COCl, 53 *мл* циклогексена и 66,5 *г* безводн. $AlCl_3$ в 300 *мл* CS_2 (—5°, 1,5 часа), выход 22,1 *г*, т. кип. 154—157°/5,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5620; либо р-цией циклогексениллития с 16,6 *г* C_6H_5COOLi, выход III 10,0 *г*. К р-ру 0,2 моля I в 75 *мл* эфира прибавляют 0,2 *г* CuCl, перемешивают 15 мин., затем за 35 мин. прибавляют р-р 18,6 *г* III в 30 *мл* эфира, кипятят 30 мин., выливают в смесь льда с NH_4Cl и в эфирном слое получают II, выход 12,4 *г*, т. пл. 116—117° (из бзл.-лигр.). Выделен хроматографированием на Al_2O_3 или при перегонке и последующей кристаллизации дистиллата. Из маслообразного остатка хроматографированием на Al_2O_3 (вымывают лигр., а затем C_6H_6) или перегонкой (т. кип. 151—156°/0.01 *мм*) получают еще немного II и следы IV. В стальную бомбу помещают 20 *г* V, 0,05 *г* гидрохинона и 16 *мл* бутадиена, смесь нагревают 10 час. при 140° и получают VI, выход 19 *г*, т. пл. 103,0—103,5° (из сп.). Р-р 7,0 *г* VI в смеси 50 *мл* спирта и 50 *мл* этилацетата гидрируют на 50 *мг* PtO_2 и получают IV, выход 6,5 *г*, т. пл. 124,0—124,5° (из сп.). К р-ру C_2H_5ONa (из 100 *мг* Na и 50 *мл* сп.) прибавляют 500 *мг* II, смесь оставляют при ~20° на 20 час., затем обрабатывают ее 100 *мл* воды и в осадке получают IV, выход 498 *мг*. 1,0 *г* II обрабатывают 0,80 *г* Br_2 в 60 *мл* CH_3COOH, смесь нагревают 10 мин. при 80°, выливают в лед и в осадке получают VIII, выход 1,3 *г*, т. пл. 98—99° (из лигр.). К р-ру 30 *мг* VIII в 1,0 *мл* ацетона прибавляют 0,1 *мл* 47%-ной HJ, через 3 мин. к смеси прибавляют 5 *мл* воды и в осадке получают II, выход 22,4 *мг*.

В. А.

64818. Синтез меламина из мочевины. III. Киносита (Synthesis of melamine from urea. III. Kinoshita Hideo), Rev. Phys. Chem. Japan, 1954, 24, № 2, 67—73 (англ.)

Скорость образования аммелида (I), аммелина (II) и меламина (III) из мочевины (IV) изучалась при проведении р-ции в футерованном Ag автоклаве емк. 1 *мл* при начальном наполнении автоклава (НА) 0,5 и 0,3 *г/см*³ IV в интервале т-р 265—310°. Установлено, что в течение времени исследования р-ции (до 8 час.) процентное содержание твердого в-ва и содержание в нем IV остается приблизительно постоянным, изменяясь в зависимости от НА и т-ры; конц-ия I монотонно убывает; конц-ия II проходит через максимум, сдвигающийся к начальному периоду р-ции с повышением т-ры (при 310° этот максимум остается вне поля наблюдений); процентное содержание III монотонно возрастает. На основании этих наблюдений вычислены наблюдаемые константы скорости превращений $I \xrightarrow{K_1} II \xrightarrow{K_2} III$ при предположении, что эти р-ции являются бимолекулярными гомогенными р-циями I и II с NH_3 в среде IV. Конц-ия NH_3 в жидкой фазе при этом полагалась постоянной и рассчитывалась с учетом стехиометрич. ур-ний образования I, II и III из IV и допущения, что в газовой фазе поддерживается соотношение $NH_3 : CO_2 = 2 : 1$. Значения k_1 и k_2 уменьшаются в 2—3 раза с изменением НА от 0,5 до 0,3 *г/см*³ при постоянной т-ре. Это обстоятельство, а также то, что р-ция между II и NH_3 в отсутствие IV не идет, объясняются влиянием конц-ии IV на р-ции I и II с NH_3. В связи с этим значения k_1 и k_2 пересчитаны на бесконечное разбавление в среде IV при каждой т-ре по ур-нию $k = k^* N^n$; k^* — соответствующая константа при бесконечном разбавлении, N — мол. доля IV в р-ре, n-показатель, равный 1,2—1,5 р-ции I→II. Из изменений k_1^* и k_2^* с т-рой вычислены значения энергии активации для р-ции I→II 32,2 *ккал* и II→III 29,5 *ккал*. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 39592.

И. М.

64819. Последние успехи органической химии. Стейси (Some recent advances in organic chemistry. Stacey Maurice), J. Roy. Inst. Chem., 1955, 79, Aug., 421—423 (англ.)

Краткий обзор.

М. В.

64820 К. Химия в теории и практике. Том 3. Органическая химия. Шефер (Chemie in Theorie und Praxis. Bd 3. Organische Chemie. Schäfer Walter. Leipzig, Fachbuchverl., 1955, XVI, 351 S., ill., 3.80 DM) (нем.)

См. также: Строение органич. соед. 64191, 64194, 64273, 64275, 64281, 64304, 64306. Реакционная способность 64195—64198, 64211, 64278, 64928, 64961, 66025. Механизмы и кинетика р-ций 64486, 64489—64491, 64501—64507, 64510—64518, 64538, 64540—64542, 64688, 64830, 64848, 66540. Др. вопр. 65397

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

64821. Твердая двуокись марганца в качестве окислителя. Хайет, Уайлдман (Solid manganese dioxide as an oxidizing agent. Highet R. J., Wildman W. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 16, 4399—4401 (англ.)

Твердая MnO_2 окисляет бензиловые спирты до бензальдегидов, амины до соответствующих оснований Шиффа, альдегидаммиаки до лактамов и полуацетали до лактонов. Первичные и вторичные амины окисляются медленно и с низким выходом. *Трет*-амины не изменяются. Р-р 1 ммоля $C_6H_5CH_2OH$ в 40 *мл* $CHCl_3$ пере-

XUM

мешивают с 1 *г* MnO_2 (18°, 23 часа), фильтрат с 9 *мл* 2,4-динитрофенилгидразина дает 2,4-динитрофенилгидразон бензальдегида (I), выход 89%. Аналогичной р-цией (3 часа) из 1 ммоля вератрилового спирта получен 2,4-динитрофенилгидразон вератральдегида, выход 58%, т. пл. 265—266°. В тех же условиях адипоин, бензил, бензилметиловый эфир и гидрогидрастинин не реагируют. При действии MnO_2 на бензиламин в 30 *мл* $CHCl_3$ (24 часа) получено 34% имина, который гидролизуют и превращают в I. Аналогично N-метилпипероніламин (40 час.) дает 2,4-динитрофенилгидразон пиперонала, выход 21%, т. пл. 271 — 272°. При окислении N-метилбензиламина (44 часа) получено 24% соответствующего имина. Р-р 1 ммоля гидрастинина (II) в 40 *мл* $CHCl_3$ перемешивают с 1 *г* MnO_2 24 часа, фильтрат промывают трижды разб. HCl, выход оксигидрастинина 76%, т. пл. 96—98° (из циклогексанола). Из кислого р-ра выделено 37 *мг* II. При перемешивании р-ра 206 *мг* кодеина в 25 *мл* $CHCl_3$ с 2 *г* MnO_2 (20 мин.) получено 96% кодеинона, т. пл. 176—177°. Р-р 1 ммоля 2-окситетрагидропирана в 20 *мл* $CHCl_3$ перемешивают с 1 *г* MnO_2 (18°, 24 часа), получен 2-кетотетрагидропиран (сильно поглощает при 5,78 μ). 94 *мг* ликоренина (III), т. пл. 198—200° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]^{24}$ $D + 144°$ (c 1,03 в CH_3OH), $[\alpha]^{25}$ $D + 180°$ (c 1,12 хлф.) окисляют в 31 *мл* $CHCl_3$ действием 0,5 *г* MnO_2 (1,75 часа), получено 30 *мг* лактона (IV), т. пл. 175—176° (из этилацетата; возогнан), $[\alpha]^{25}$ $D + 93,6°$ (c 0,84; хлф.); сильно поглощает при 5,84 μ в $CHCl_3$. Т. Е.

64822. Обобщение аллильной перегруппировки. Прево, Бидон (Généralisation de la transposition allylique. Prévost Charles, Bidon Françoise), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1408—1410 (франц.)

Показано, что аллильная перегруппировка диенов с изолированными двойными связями и нуклеофильным заместителем приводит почти исключительно к соединениям с сопряженными двойными связями. Так, полученные при действии $CH_2{=}CHMgBr$ на акролеин и $CH_3CH{=}CHCHO$ пентадиен-1,4-ол-3 (т. кип. 115—116°/760 *мм*, $n^{17}D$ 1,445, d^{17} 0,868) и гексадиен-1,4-ол-3 (I) (т. кип. 50°/14 *мм*, n^{18} D 1,452, d^{18} 0,864) при действии PBr_3 с высоким выходом образуют соответственно 1-бромпентадиен-2,4 (II) (т. кип. 33—34°/16 *мм*, n^{19} D 1,543, d^{19} 1,328) и 1-бромгексадиен-2,4 (III) (т. кип. 62—66°/19 *мм*, n^{18} D 1,541, d^{18} 1,226). При действии CH_3COONa II дает почти исключительно ацетат пентадиен-2,4-ола-1 (т. кип. 57—58°/18 *мм*, n^{9} D 1,467, d^{19} 0,954), а III — смесь ацетата гексадиен-1,3-ола-5 (выход 42%, т. кип. 61—63°/19 *мм*, n^{18} D 1,461, d^{15} 0,923) и ацетата гексадиен-2,4-ола-1 (выход 28%, т. кип. 81—83°/17 *мм*, n^{16} D 1,474, d^{16} 0,934). Гидролиз ацетатов приводит к соответствующим спиртам: пентадиен-2,4-олу-1 (т. кип. 63°/20 *мм*, $n^{17}D$ 1,491, d^{17} 0,886); гексадиен-1,3-олу-5 (т. кип. 58—59°/18 *мм*, n^{18} D 1,482, d^{18} 0,866) и гексадиен-2,4-олу-1 (т. кип. 67—68°/26 *мм*, n^{18} D 1,501, d^{18} 0,884). Дегидратация I (Al_2O_3, 300°) приводит к циклогексадиену, который с Br_2 дает 1,4-дибромциклогексен-2, т. пл. 108°. И. К.

64823. Присоединение водорода к изолированной двойной связи при действии гексааммиаката кальция. Казанский Б. А., Гостунская И. В., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 9, 1704—1711

Показано, что при многократном (2—3 раза) взаимодействии $Ca(NH_3)_6$ с олефинами (2-метилбутен-1 (I), 3-метилбутен-1 (II), 50%-ная смесь гексена-2 и гексена-3, циклогексена (III) и 2,5-диметилгексена-3 (IV) происходит частичное (12—20%) их восстановление в соответствующие парафины. С лучшим выходом восстанавливается α-олефин-II (20%). 2-метилбутен-2 (V) не восстанавливается. Под влиянием $Ca(NH_2)_2$, образующегося во время р-ции I и IV, частично изомеризуются V и 2,5-диметилгексен-2 (VI). Установлено, что Ca и CaH_2, которые также могут присутствовать в реакционной среде, не влияют на процесс восстановления олефинов H_2 и $Ca(NH_3)_6$. Приводятся константы олефинов (олефин, т. кип. в °C/760 *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): I, 31,1, 1,3782, 0,6498; II, 20,1, 1,3645, 0,6285; III, 82,5/755 *мм*, 1,4470, 0,8109; IV, 101,5—102, 1,4045, 0,7017; V, 38,5, 1,3880, 0,6610; VI, 112,6, 1,4160, 0,7188; 2,5-диметилгексадиен-1,5, 113,1, 1,4302, 0,7412. К $Ca(NH_3)_6$ (получен из 3,5—4 *г-атом* Ca и NH_3-газа при —5°—(—10°) за 3—4 часа) прибавляют 1 моль олефина, через 2—4 часа отгоняют продукты восстановления, собирая их при —40°— (—50°). Содержание непредельных в дистиллате определяют по Кауфману. Обсужден механизм восстанавливающего действия $Ca(NH_3)_6$. Н. М.

64824. Синтез углеводородов. LIII. Гидробромид изопрена в синтезе углеводородов с четвертичным атомом углерода — *трет*-алкилэтиленов. Левина Р. Я., Скварченко В. Р., Ушакова Т. М., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 398—403

Взаимодействие RMgBr (I) (здесь и далее **а** R = C_2H_5, **б** R = C_3H_7, **в** R = C_4H_9, **г** R = $(CH_3)_2CHCH_2$) с гидробромидом изопрена (II) (смесь изомерных $(CH_3)_2BrCCH = CH_2$ (IIа) и $(CH_3)_2C = CHCH_2Br$ (IIб)) может служить препаративным методом синтеза соединений типа $(CH_3)_2C = CHCH_2R$ (III) и труднодоступных $(CH_3)_2$ (R)$CCH = CH_2$ (IV). III и IV легко разделяются перегонкой. При р-ции II с Iд, R = $(CH_3)_2CH$, или Iе, R = циклогексил, выделены лишь III. Действие I на IIб приводит к образованию только III. При низких т-рах р-ции (—70°) подавляется аллильная перегруппировка IIа в IIб. Изопрен обрабатывают теоретич. кол-вом сухого HBr при —70°, разбавляют абс. эфиром (1 : 1), свежеполученный II без перегонки вводят в р-цию. К I (из 24 *г* Mg и 1 моля бромистого алкила в 300 *мл* эфира) прибавляют по каплям при —70° и перемешивании эфир. р-р II (из 0,5 моля изопрена), перемешивают (2 часа при—70° и после 12 час. выдержки 4—5 час. при ~20°), разлагают 10%-ной CH_3COOH, эфирную вытяжку сушат над $CaCl_2$, эфир отгоняют, остаток кипятят с Na, отгоняют димер изопрена и перегоняют; получены III и IV (приведены I, III, выход в %, т. кип. в °C/*мм* $n^{20}D$, d_4^{20}, IV, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, n^{20} D, d_4^{20}): Iа, IIIа, 20, 94—94,5/755, 1,4127, 0,7100, IVа, 30, 76,5—77/755, 1,4000, 0,6965; Iб, IIIб, 25, 121,5/750, 1,4180, 0,7205, IVб, 22, 103,5—104/750, 1,4080, 0,7127; Iв, IIIв, 24, 144—145/741, 1,4240, 0,7383, IVв, 23, 128/741, 1,4150, 0,7295; Iг, IIIг, 9, 138—139/747, 1,4215, 0,7322, IVг, 6, 121—121,5/747, 1,4120, 0,7221; Iд, IIIд, 23, 111,5—112/747, 1,4150, 0,7186; Iе, IIIе, 12, 75/11, 1,4635, 0,8258. При перегонке II в вакууме выделяют IIб, т. кип. 60—65°/63 *мм*. Из IIб и Iв получен IIIв, выход 36%, т. кип. 144,5—145,2°/745 *мм*, n^{20} D 1,4252, d_4^{20} 0,7389. Сообщение LII см. РЖХим, 1956, 46840. Г. В.

64825. Исследование ацетиленовых эфиров, аминов и аминоэфиров. Гермон (Contribution á l'étude des éthers, des amines et des amino-éthers acétyléniques (Thése pour le Doctorat d'Univ. soutenue devant la Faculté des Sci. le 26 mai 1954. Guermont Jean-Piere), Ann. Univ. Paris, 1954, 24, № 4, 589—590 (франц.)

Получены в-ва: $RC \equiv CCH_2N(CH_3)_2$, $R'_2NCH_2C \equiv$ $\equiv C(CH_2)_nC \equiv CCH_2NR'_2$ (R = H, CH_3, C_2H_5; R'=

$= CH_3$, C_2H_5; $n = 3$ или 4), $ROCR'R''(CH_2)_n—C \equiv$ $\equiv CCH_2N(CH_3)_2$ ($R = CH_3$, C_2H_5; R', $R'' = H$, CH_3; $n = 0$ или 1), $(HC \equiv CCH_2)_2O$, $HC \equiv CCH_2O(CH_2)_2C \equiv$ $\equiv CH$; исследованы их химич. и фармакологич. свойства. И. А.

64826. Производные ацетилена. 172. Реакция Манниха с β-цианэтиловыми эфирами ацетиленовых спиртов. Назаров И. Н., Швехгеймер Г. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 813—819

Описана р-ция Манниха с β-цианэтиловыми эфирами диметилэтинилкарбинола (**I**), метилэтилэтинилкарбинола (**II**), дипропилэтинилкарбинола (**III**) метилизобутенилэтинилкарбинола (**IV**), пропилэтинилкарбинола (**V**), β-фенилэтилэтинилкарбинола (**VI**), изопропилэтинилкарбинола (**VII**), 1-этинилциклогексанола (**VIII**), 2-метил-1-этинилциклогексанола (**IX**), 2-этинилдекалола-2 (**X**), 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиранола-4 (**XI**). Выход продуктов р-ции — оснований Манниха — зависит от природы как ацетиленового спирта, так и амина. Наиболее гладко р-ция протекает с алифатич. производными. Вторичные амины, содержащие ароматич. и β-цианэтильные радикалы, вступают в р-цию труднее, чем алифатич. амины. β-Цианэтиловые эфиры метилфенилэтинилкарбинола и дифенилэтинилкарбинола не вступают в р-цию Манниха. 0,3 моля **I**, 0,31 моля $(C_2H_5)_2NH$ (**XII**) и 9,3 *г* параформа (**XIII**) в 25 *мл* диоксана кипятят 20 час., отгоняют диоксан в вакууме, выделяют β-цианэтиловый эфир 2-метил-5-диэтиламинопентин-3-ола-2, выход 96%, т. кип. 118—120°/3,5 *мм*. Аналогично р-цией 0,1—0,11 моля **XII** и 3—3,3 *г* **XIII** в 10 *мл* диоксана с 0,1 моля **II**, 0,074 **III**, 0,096 **IV**, 0,1 **V**, 0,1 **VI**, 0,05 **VII** (0,05 моля **XII**, 1, 65 *г* **XIII**, 5 *мл* диоксана), 0,1 **VIII**, 0,1 **IX**, 0,08 **X** и 0,1 **XI** получают β-цианэтиловые эфиры соответствующих аминоспиртов (название спирта, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3, 91, 134—135/3,5, 1,4600, 0,9201; 4-пропил-7-диэтиламиногептин-5-ола-4, 91, 152—153/3,5, 1,4615, 0,9079; 2,4-диметил-7-диэтиламиногептен-2-ин-5-ола-4, 81, 135—137/2, 1,4735, 0,9304; 7-диэтиламиногептин-5-ола-4, ~80, 150—151/5, 134—136/2,5, 1,4612, 0,9198; 1-фенил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3, ~80, 192—194/2, 1,5100, 0,9915; 2-метил-6-диметиламиногексин-4-ола-3, 56, 148—150/8, 136—138/4, 1,4608, 0,9198; 1-(3-диэтиламинопропин-1-ил)-циклогексанола, 96, 168—170/6, 148—150/2, 1,4817, 0,9652; 2-метил-1-(3-диэтиламинопропин-1-ил)-циклогексанола, 61, 172—175/5, 156—157/2,5, 1,4791, 0,9582; 2-(3-диэтиламинопропин-1-ил)-декалола-2, 27, 194—197/5, 1,5012, 1,0013; 2,2-диметил-4-(3-диэтиламинопропин-1-ил-)-тетрагидропиранола-4, 15, 170—173/3, 1,4831, 1,0197. Р-цией 0,1 моля **I** с **XIII** и β-цианэтилметиламином, пиперидином, декагидрохинолином, этиланилином, β-цианэтиланилином, β-цианэтил-*о*-толуидином и β-цианэтил-*п*-анизидином (по 0,11 моля, в диоксане, 20—25 час.) получены β-цианэтиловые эфиры следующих аминоспиртов (название, выход в % или *г*, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 2-метил-5-β-цианэтилметиламинопентин-3-ола-2, 5,7 *г*, 182—184/5, 1,4715, 0,9967; 2-метил-5-пиперидинопентин-3-ола-2, ~80%, 148—150/4, 1,4807, 0,9742; 2-метил-5-декагидрохинолинопентин-3-ола-2, ~80%, 183—185/5, 1,4953, 0,9968; 2-метил-5-(N-этил)-анилинопентин-3-ола-2, 50%, 168—170/2, 1,5312, 1,0148; 2-метил-5-N-(β-цианэтил)-анилинопентин-3-ола-2, 11,2 *г*, 228—232/4, 1,5445, 1,0746; 2-метил-5-N-(β-цианэтил)-*о*-толуидинопентин-3-ола-2, 12,2 *г*, 230—234/3, 1,5213, 1,0438; 2-метил-5-N-(β-циантил)-*п*-анизидинопентин-3-ола-2, 10,4 *г*, 258—263/5, 1,5600, 1,1132. Сообщение 171 см. РЖХим, 1956, 64959. А. Ф.

64827. Производные ацетилена. Сообщение 173. Цианэтилирование ацетиленовых спиртов. Назаров И. Н., Швехгеймер Г. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 199—204

Получены β-цианэтиловые эфиры общей ф-лы $RR'C(OCH_2CH_2CN)C \equiv CH$ (**I**) по р-ции: $CH_2 = CHCN$ (**II**) $+ RR'C(OH)C \equiv CH$ (**III**) → **I** (**а** $R = H$, $R' = CH_3$; **б** $R = H$, $R' = C_2H_5$; **в** $R = CH_3$, $R' = C_3H_7$; **г** $R = R' = C_2H_5$; **д** $R = R' =$ *изо*-C_3H_7; **е** $R = CH_3$, $R' = C_6H_{13}$; **ж** $R = CH_3$, $R' = C_8H_{17}$; **з** $R + R' = —(CH_2)_4—$; **и** $R + R' = —CH_2CH_2CH_2CH_2(CH_3)CH—$; **к** $R + R' = —CH_2CH(CH_3)N(CH_3)CH_2(CH_3)CH—$; **л** $R = CH_3$, $R' = CH_2CH_2CH_2OH$; **м** $R = CH_3$, $R' = CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CN$). К смеси 11,2 *г* **IIIа** (т. кип. 102—107°) и 1,5 *г* 40%-ного KOH прибавляют при перемешивании 0,16 моля **II** (<30°), размешивают 4 часа при 20°, через ~12 час. нейтрализуют разб. HCl (1 : 1), экстрагируют эфиром, перегонкой выделено 15,4 *г* **Iа**, т. кип. 94—96°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4351, d_4^{20} 0,9450. Аналогично получены другие **I** (приведены **III**, т. кип. в °C, кол-во **III**, **II** и KOH в *г*, выход **I** в *г*, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **IIIб**, 123—124, 50,6, 32, 6, **Iб**, 73,5, 104—105/15, 1,4393, 0,9357; **IIIв**, 136—137, 56, 26,5, 6, **Iв**, 61,7, 112—114/15, 1,4416, 0,9163; **IIIг**, 135—136, 56, 26,5, 6, **Iг**, 69,5, 111—113/15, 1,4438, 0,9228; **IIIд**, 164—165, 45, 20, **Iд**, 20,2, 126—128/13, 1,4490; 0,9260; **IIIе**, 94—95/19 *мм*, 62, 21,5, 7 (выдержка 48 час.), **Iе**, 72,4, 115—116/2,5, 1,4442, 0,8997; **IIIж**, 136/19,55, 16, 6, **Iж**, 66,2, 148—150/3,5, 1,4498, 0,8893; **IIIз**, 155—156, 22, 11, 3, **Iз**, 30,5, 125—127/14, 1,4684, 0,9936; **IIIи**, 57—58/3, 49, 21,2, 7 (перемешивание при ~20° 7 час., выдержка 48 час.), **Iи**, 56,6, 135—136/10, 1,4710, 0,9783; **IIIк**, т. пл. 109—110°, 51, 20, 6 (в 25 *мл* диоксана, перемешивание 4 часа при 30—40°, 6 час. при ~20°, выдержка 12 час.), **Iк**, 35,3, 135—137/3, 1,4817, 0,9943; **IIIк**, т. пл. 176—177°, 17, 8, 2 (в 25 *мл* диоксана, перемешивание 8 час. при 40—45°, выдержка 12 час.), получено 3,7 *г* в-ва, т. кип. 110—130°/13 *мм*. При взаимодействии 10 *г* **IIIл**, т. кип. 105—108°/2,5 *мм*, с 4,1 *г* **II** и 1,5 *г* 40%-ного KOH получено 9,4 *г* **IIIм**, т. кип. 148—150°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4608, d_4^{20} 1,0231, и 3,2 *г* **Iм**, т. кип. 190—192°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4601, d_4^{20} 1,0276. Из 7,5 *г* **IIIл**, 6,4 *г* **II** и 2,5 *г* 40%-ного KOH получено 7,4 *г* **Iм**, т. кип. 192—195°/3,5 *мм*, и 4,5 *г* **IIIм**, т. кип. 153—156°/3,5 *мм*. 9 *г* **IIIм**, 4,2 *г* **II** и 1,5 *г* 40%-ного KOH дают 6,9 *г* **Iм**. Е. Ц.

64828. Синтезы с ацетиленовыми соединениями. Сообщение II. Получение оснований Манниха из оксоацетиленовых соединений. Дорнов, Ише (Herstellung von Mannich-Basen aus Oxo-acetylenverbindungen. Synthesen mit Acetylenverbindungen, II. Mitteilung. Dornow Alfred, Ische Friedrich), Chem. Ber., 1956, **89**, № 4, 870—876 (нем.)

Синтезирован ряд ацетиленовых третичных аминов по р-ции Манниха α, β- или γ-оксоацетиленовых соедининений с CH_2O и $NH(R)_2$. Так, из $(C_2H_5O)_2CHC \equiv CH$ (**I**) получен $(C_2H_5O)_2CHC \equiv CCH_2NR_2$ (**II**) (**а** $R = CH_3$, **б** $R = C_2H_5$). $CH_3OCH = CHC \equiv CH$ (**III**) в спирт. среде дает $CH_3OCH = CHC \equiv CCH_2NR_2$ (**IV**) (**а** $R = CH_3$, **б** $R = C_2H_5$, **в** $NR_2 = NC_5H_{10}$ (*цикло*), **г** $NR_2 = NC_4H_8O$ (*цикло*)), а в среде диоксана 1,3,5-(3R)-гексагидро-1,3,5-триазины (**а** $R = CH_3$, **б** $R = C_4H_9$, **в** $R = C_6H_{11}$, т. кип. 97°/6 *мм*, т. пл. 73°). Желаемого продукта р-ции гексин-1-она-5 (**V**) с CH_2O и $(R)_2NH$ выделить не удалось. Тройная связь в **II** и **IV** восстановлена $LiAlH_4$ до двойной. Описано взаимодействие **II** и **IV** с водой и CH_3OH в кислой и щел. средах. Предложен следующий механизм р-ции: $(R)_2NH +$

$+ CH_2O \xrightarrow{H^+} (R_2NC^+H_2)$ (А) $+ H_2O$; **III** $\xrightarrow{-H^+} (CH_3OCH = CHC \equiv C^-)$ (Б); А + Б → **IV**. Вероятность образования промежуточных алленовых структур доказана на основании ИК-спектров (наличие характерной полосы 1970 *см*$^{-1}$). Смесь 0,22 моля **I**, 7 *г* CH_2O и 10 *г* $(CH_3)_2NH$ в спирте кипятят 6 час. при перемешивании, выход **IIа** 54%, т. кип. 96°/12 *мм*; подметилат, т. пл. 138,5° (из сп.). Из 0,34 моля **I**, 10 *г* CH_2O и 25 *г* $(C_2H_5)_2NH$ в среде диоксана (6 час., 100°) получен **IIб**, выход 37%, т. кип 112—113°/12 *мм*. Аналогично получены **IVа**, выход 66°, т. кип 92—93°/12 *мм*; иодметилат (**VI**), т. пл. 147° (из сп.); **IVб, выход** 51%, т. кип. 112°/12 *мм*; **IVв**, выход 31%, т. кип.110°/3 *мм*; **IVг**, выход 23%, т. кип. 124°/2 *мм*. **V** с CH_2O и $(CH_3)_2NH$ дает в-во состава $C_9H_{15}ON$, т. кип. 103—104°/12 *мм*. **III** с NH_3, NH_4Cl, CH_3COONH_4 или $(COO)_2(NH_4)_2$ образует разлагающиеся со взрывом соединения. Восстановлением $LiAlH_4$ (кипячение, 5 час.) **IVа** превращен в 5-диметиламино-1-метоксипентадиен-1,3 (**VII**), выход 72%, т. кип. 79—80°/13 *мм*; аналогично **IVб** дает 5-диэтиламино-1-метоксипентадиен-1,3, выход 76%, т. кип. 100—101°. Р-р 0,2 моля **IVа** в CH_3OH нейтрализуют H_2SO_4 и смешивают с 5 *г* воды и 0,3 *г* $HgSO_4$ в атмосфере N_2, осторожно нагревают 4 часа, обрабатывают Na_2CO_3, выход $(CH_3O)_2CHCH_2CO(CH_2)_2N(CH_3)_2$ 2 *г*, т. кип. 71—73°/1—1,5 *мм*. Смесь 0,25 моля **IVа** с р-ром CH_3ONa (из 25 *г* Na и 160 *г* сп.) нагревают (3 часа, 100°), охлаждают, разбавляют эфиром, промывают водой, выход $(CH_3O)_2CHCH_2C \equiv CCH_2N(CH_3)_2$ (**VIII**) 58%, т. кип. 101—102°/12 *мм*. Аналогично **VIII** из **IVб** и CH_3ONa синтезируют $(CH_3O)_2CHCH_2C \equiv CCH_2N(C_2H_5)_2$, выход 60%, т. кип. 106°/12 *мм*. **VI** обладает 0,01 физиологич. активности ацетилхолина. Приведены УФ-спектр **IVб** и ИК-спектры **IVг**, **VII**, **VIII**. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 32481. Г. В.

64829. Синтезы с ацетиленовыми соединениями. Сообщение III. Получение некоторых производных γ-формилацетоуксусного эфира. Дорнов, Ише (Über die Darstellung einiger Derivate des γ-Formylacetessigesters. Synthesen mit Acetylenverbindungen, III. Mitteilung. Dornow Alfred, Ische Friedrich), Chem. Ber., 1950, 89. № 4, 876—879 (нем.)

Конденсацией $CH_3OCH = CHC \equiv CH$ (**I**) с C_2H_5MgBr и $CO(OC_2H_5)_2$ получен $CH_3OCH{=}CHC{\equiv}CCOOC_2H_5$ (**II**). В присутствии RONa **I** реагирует с $CO(OC_2H_5)_2$ с образованием $CH_3OCH{=}CHC(OC_2H_5){=}CHCOOC_2H_5$ (**III**). Взаимодействие **III** с ROH в присутствии RONa сопровождается одновременно р-цией присоединения ROH и переэтерификации и образованием $(RO)_2CHCH_2C(OR) = CHCOOR$ (**IV**) (**а** R = CH_3, **б**R = C_2H_5); равновесие сдвинуто в сторону енольной формы. **III**, **IVа** и **IVб** с RNH_2 дают замещ. 4-аминопиридоны-2. Р-р 0,61 моля **I** в тетрагидрофуране (**V**) добавляют к р-ру 0,6 моля C_2H_5MgBr в **V** при перемешивании, прибавляют по каплям 80 *г* $CO(OC_2H_5)_2$, нагревают 2 часа, смесь обрабатывают насыщ. водн. р-ром NH_4Cl, органич. слой отделяют, отгоняют **V**, эфиром извлекают **II**, выход 17%, т. кип. 140—150°/15 *мм*. Остаток после отгонки **II** (т. кип. 131°/12 *мм*) при сильном нагревании взрывает. К C_2H_5ONa (из 12 *г* Na и 100 *мл* сп.), свободному от спирта, прибавляют 240 *г* $CO(OC_2H_5)_2$ и 0,73 моля **I**, нагревают (70—80°, 3 часа), нейтрализуют 25%-ной CH_3COOH, выход **III** 66%, т. кип. 264°/760 *мм*. К р-ру CH_3ONa (из 5 *г* Na и 150 *мл* сп.) прибавляют 0,09 моля **III**, нагревают 3 часа, после охлаждения разбавляют эфиром, промывают водой, выход **IVа** 71,5%, т. кип. 244°/760 *мм*. Аналогично из **III** и C_2H_5OH в присутствии C_2H_5ONa получают **IVб**, выход 58%, т. кип. 147°/12 *мм*. К р-ру C_2H_5ONa (из 7 *г* Na и 100 *мл* сп.) прибавляют 120 *г* $CO(OC_2H_5)_2$ и 30 *г* 1-этоксибутен-1-ина-3, нагревают (2 часа, 70—80°), **IVб** выделяют аналогично **III** выход 70,5%, т. кип. 147°/12 *мм*. 1 *г* **III** нагревают с 1 *г* $C_6H_5CH_2NH_2$ в присутствии NH_4Cl 1 час, смесь разбавляют 3 *мл* воды, выход 4-бензиламино-1-бензилпиридона-2 (**VI**) 66%, т. пл. 172° (из сп.). Аналогично **VI** при взаимодействии **IVб** с $C_6H_{11}NH_2$ получают 4-циклогексиламино-1-циклогексилпиридон-2, т. пл. 235° (из сп.). Г. В.

64830. Синтезы с ацетиленовыми соединениями. Сообщение IV. О перегруппировке 1-метоксипентен-1-ин-3-ола-5 в кислой среде. Дорнов, Ише (Über die Umlagerung von 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3)-ol-(5) in saurem Medium. Synthesen mit Acetylenverbindungen. IV. Mitteilung. Dornow Alfred, Ische Friedrich), Chem. Ber., 1956, **89**, № 4, 880—883 (нем.)

На примере $CH_3OCH = CHC \equiv CCH_2OH$ (**I**) исследованы перегруппировки первичных ацетиленовых спиртов под каталитич. влиянием $HgSO_4 + H_2SO_4$ (К). Так, **I** с CH_3OH в присутствии К дает $(CH_3O)_2CHCH_2CO(CH_2)_2OCH_3$ (**II**). Р-ция протекает с поляризацией ацетиленовой связи, перемещением HO-группы и последующей изомеризацией енола в ненасыщ. кетон: **I** $\xrightarrow{H^+}$ $[CH_3OCH = CHC(OH)C^-C^+H_2]$ $\xrightarrow{CH_3OH}$ **II**; последний с 2,4-динитрофенилгидразином (**III**) дает 1-(2,4-динитрофенил)-3 (или 5)-(β-метоксиэтил)-пиразол (**IV**). Р-р 25 *г* **I** в 250 *мл* CH_3OH смешивают с 0,1 *г* $HgSO_4$ и несколькими каплями конц. H_2SO_4, нагревают 1 час, нейтрализуют Na_2CO_3, при разгонке получают **II**, выход 61%, т. кип. 101—102°/12 *мм*. Водн. р-р 1 *г* **II** смешивают с р-ром **III** в H_2SO_4, получают **IV**, т. пл. 94,5° (из сп.). Приведен ИК-спектр **II**. Г. В.

64831. Получение дихлорэтилена из тетрахлорэтана. Магидсон О. Ю., Соколова В. Н., Федосова В. М., Мед. пром-сть СССР, 1956, № 2, 31—33

Описан новый простой способ получения $CHCl = CHCl$ (**I**) из $CHCl_2CHCl_2$ (**II**) в паровой (метод А) и жидкой (метод Б) фазах над Fe-катализатором при нормальном давлении. Метод А. Пары кипящей смеси 100 *г* **II** и 400 *мл* воды пропускают через колонку (высота 61 *см*), наполненную стружками Fe. Из конденсата отгоняют воду и **I**, т. кип. 48—70°; высококипящую фракцию (непрореагировавший **II**) в виде пара в смеси с парами воды снова пропускают через колонку. Процесс повторяют 4 раза. Общий выход **I** 67,5%. Метод Б. Смесь 330 *г* Fe-опилок, 500 *г* **II** и 1 *л* воды нагревают при кипении и перемешивании 8—9 час., непрерывно удаляя пары образующегося **I** (смесь *цис*- и *транс*-изомеров), выход 88—90%, т. кип. 61°, d^{15} 1,289—1,290. Непрореагировавший **II** снова вводят в р-цию. И. Ц.

64832. Сопряженные реакции присоединения галоидов к олефинам. V. β-Галоидалкилирование к азоту. Титов А. И., Кузьмин В. Г., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 180—184

Показано, что взаимодействие этилена (**I**) с Cl_2 и Br_2 в среде N-метилбензолсульфамида (**II**) протекает по механизму «сопряженных р-ций» (см. (РЖХим, 1955, 16232) и приводит, наряду с дигалоидэтанами, к N-(β-хлорэтил)-(**III**) (и соответственно N-(β-бромэтил)-(**IV**) N-метилбензолсульфамидам. Течение р-ции через промежуточное образование N-галоидного **II** исключается, так как последний с **I** не реагирует. Строение **III** и **IV** доказано встречным синтезом из K-производного **II** (**V**) и β, β′-дихлордиэтилсульфата (**VI**) (или β-хлорэтилбензолсульфоната (**VII**)) и соответственно из **V** и β-бромэтил-*п*-толуолсульфоната (**VIII**). Расплав 100 *г* **II** насыщают Cl_2 и **I** (небольшой избыток **I**) до привеса ~50 *г* (перемешивание, ~20 час.), отгоняют дихлорэтан (42 *г*) и фракцию с т. кип. 197—200°/11 *мм*, кото-

XUM

рую промывают 4%-ным NaOH (250 *мл*); в остатке **III**, выход 10%, т. кип. 178°/7 *мм*, 167°/3 *мм*, т. пл. 65° (из сп.). 11 *г* **V** и 11,8 *г* **VI** нагревают 4 часа при 65°, разбавляют водой, **III** извлекают эфиром и промывают 5%-ным KOH, выход 4,6 *г*. Применение **VII** вместо **VI** дает меньший выход **III**. К расплаву 70 *г* **II** добавляют по частям 90 *г* Br_2 и насыщают 15 *л* **I**; отгоняют при 23 *мм* дибромэтан (90 *г*) и из остатка выделяют **IV**, выход 9,2 *г* (неочищ.), т. пл. 76—77° (из сп.). **IV** получают также из 4,2 *г* **V** и 5,6 *г* **VIII** (**IV** выделяют из фракции с т. кип. 170—180°). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 43072. О. О.

64833. Фотохлорирование хлористого бутирила и хлористого валерила (предварительное сообщение). Хертог, Врис, Брагт (The photochlorination of butyryl and valeryl chloride. (Preliminary communication). Hertog H. J. den., Vries B. de, Bragt J. van), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 11, 1561—1567 (англ.)

Фотохлорирование хлористого бутирила (**I**) в жидкой и паровой фазе и хлористого валерила (**II**) в жидкой фазе дает β- и γ-монохлорпроизводные; из **II** получено также некоторое кол-во δ-изомера и немного α-изомера. Эти результаты близки к данным Брауна и Аша (см. РЖХим, 1956, 57888) и не совпадают с данными работ (Bruylants и др. Bull., Soc. chim. Belg., 1949, **58**, 310; 1952, **61**, 366). Через пирексовую колбу, содержащую 0,95 моля **I**, при охлаждении и облучении Hg-лампой пропускают (50 мин., 20°) 7 *л* сухого Cl_2, смесь разгоняют в вакууме на колонке Вигре, получают 0,69 моля неизмененного **I**, 0,75 *г* α-хлорбутирилхлорида, т. кип. 47—52/40 *мм*, 14,1 *г* β-изомера, т. кип. 66—70°/40 *мм*, 13,7 *г* γ-изомера, т. кип. 83—87°/40 *мм*, и 1 *г* дихлорпроизводных, перегоняющихся при 95—125°. 0,5 моля **I** хлорируют 0,5 моля Cl_2 в паровой фазе при 101° (см. ссылку выше), получают 11 *г* неизмененного **I**, 1,2 *г* α-изомера, 28 *г* β-изомера, 21,7 *г* γ-изомера и 1 *г* дихлорбутирилхлорида. Хлорирование **II** в жидкой фазе при 20° и паровой фазе при 125° дает продукты почти одинакового состава, идентифицированные в виде анилидов и *n*-толуидидов. Весовое отношение суммы монохлорпроизводных β- и γ-изомеров к δ-изомеру 75 : 25. Б. М.

64834. О методе синтеза ацетиленовых спиртов. Конья (Sur un mode de préparation des alcools acétyléniques. Conia Jean-Marie), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1449—1452 (франц.)

Продукт присоединения пропаргилового спирта (**I**) к дигидропирану (**II**) легко замещает ацетиленовый водород на Na в присутствии $NaNH_2$ и алкилируется затем первичными алкилгалогенидами, давая после кислотного омыления первичные замещ. ацетиленовые спирты $R-C\equiv C-CH_2OH$ (**III**). Так же ведут себя вторичные и третичные ацетиленовые спирты с незамещ. ацетиленовым водородом. Смесь 0,25 моля **I**, 0,25 моля **II** и 0,2 *мл* конц. HCl перемешивают при периодич. охлаждении, через 1 час нейтрализуют поташом. Тетрагидропирановый эфир **I** (**IV**) используют для синтезов без выделения. В смесь 200 *мл* жидкого NH_3, 0,1—0,2 *г* $Fe(NO_3)_2$ и 0,5 *г* Na вносят постепенно 7 *г* Na, а через 30 мин. за 1 час 0,25 моля **IV** и затем 0,33 моля RBr, перемешивают 4—5 час., испаряют NH_3, остаток разбавляют водой, эфиром и тетрагидропирановый эфир гидролизуют 10 *мл* 25%-ной H_2SO_4 и ~50 *мл* CH_3OH, эфиром извлекают **III**, выход 60—80%. Получены следующие **III** (перечисляются R, т. кип. в °C/*мм*, *nD* (т-ра) d_4 (т-ра)): C_2H_5Br, 61—62/15, 1,4518 (17), 0,913 (17), 3,5-динитробензоат, т. пл. 79° (из петр. эф.); *н*-C_3H_7, 72—74/15, 1,4539 (17), 0,899 (17), 3,5-динитробензоат, т. пл. 65°; *н*-C_6H_{13}, 109—111/11, 1,4576 (16), 0,878 (16), 3,5-динитробензоат, т. пл. 50°. С $CH_2=CHCH_2Cl$ получено небольшее кол-во в-ва с т. кип. 69—74°/12 *мм*, $n^{19}D$ 1,4844, d^{19} 0,956, $\lambda_{макс}$ 223 *мμ* (ε 3000 в сп.); по-видимому, смесь аллилпропаргилового и пропенилпропаргилового спиртов. Так же из пентин-4-ола-1 и *н*-C_4H_9Br (**V**) получен нонин-4-ол-1, выход 65%, т. кип. 117—119°/22 *мм*, $n^{21}D$ 1,4580; 3,5-динитробензоат, т. пл. 48° (из (*изо*-$C_3H_7)_2O$); из пентин-4-ола-2 и **V** получен нонин-4-ол-2, выход 60%, т. кип 98—100°/18 *мм*, $n^{23}D$ 1,4520; 3,5-динитробензоат, т. пл. 45° (из петр. эф.); из 10 *г* 2-метилпентин-4-ола-2 и *н*-C_3H_7Br получено 6 *г* 2-метилоктин-4-ола-2 (**VI**), т. кип. 85/18 *мм*, $n^{23}D$ 1,4480; 3,5-динитробензоат, т. пл. 56° (из петр. эф.), причем омыление тетрагидропиранового эфира **VI** проводят встряхиванием в течение нескольких секунд с р-ром 1 *мл* конц. H_2SO_4 в 50 *мл* CH_3OH и немедленной нейтр-цией разб. щелочью. И. К.

64835. О реакциях хлорметиловых эфиров спиртов с галоидалкоголятами магния. Абдуллаев Г. К., Элми эсерлер Азерб. университети, Уч. зап. Азерб. ун-та, 1956, № 1, 23—30 (рез. азерб.)

Изучена р-ция $ClCH_2OR$ (**I**) с магнийгалоидалкоголятами по схеме: $CH_2=CHCH_2C(R')(R'')OMgX + \mathbf{I} \rightarrow ROCH_2OC(R')(R'')CH_2CH=CH_2$ (**II**); $(CH_3)_2C=CHC(R')(CH_3)OMgX + \mathbf{I} \rightarrow (CH_3)_2C=CHC(R')(CH_3)OCH_2OR$ (**III**) (X — галоид). Строение полученных **II** и **III** подтверждено гидролизом 2%-ной H_2SO_4 до CH_2O, C_2H_5OH и вторичного непредельного спирта. Магнийгалоидалкоголят, полученный из 6 *г* Mg, 33 *г* $CH_2=CHCH_2Br$ и 15 *г* ацетона в 50 *мл* эфира, разлагают 24 *г* **I** ($R=C_2H_5$), выход (**IIа**) ($R=C_2H_5$, $R'=R''=CH_3$) 30,9%, т. кип. 51—53°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4190, d_4^{20} 0,8689. Аналогично получены другие **II** ($R=C_2H_5$) (приведены R′, R″, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): (**IIб**) H, C_3H_7, 26, 76—78/13 (10 *мм*?), 1,4142, 0,8540; H, C_6H_5, 23,3, 89—91/2 (12 *мм*?), 1,5042, 0,9472; H, CH_3, 40,6, 59—60/37 (18 *мм*?), 1,4114 (1,4118?), 0,8588. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 6 *г* Mg-стружек, 27,5 *г* C_2H_5Br и 30 *мл* эфира, прибавляют по каплям при охлаждении 24,5 *г* оксимезитила и 10 *мл* эфира, смесь разлагают 26 *г* **I** ($R=C_2H_5$), обрабатывают водой, из эфирного слоя получают **III** ($R=C_2H_5$, $R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$), выход 40%, т. кип. 101—103 (109?)°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4350, d_4^{20} 0,8743. Аналогично получены **III** (приведены R, R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): (**IIIа**) CH_3, C_2H_5, 35,2, 108—112/20, 1,4328, 0,8848; CH_3, C_4H_9, 28,2, 111 (113?)—114/2, 1,4412, 0,8850; (**IIIб**) CH_3, CH_3, 30,88, 100—102,5/13, 1,4380, 0,8810; C_2H_5, CH_3, 32,1, 97(98?)—99,5/26, 1,4430, 0,8832; C_4H_9, CH_3, 39,6, 108—109/9, 1,4440, 0,8828; C_4H_9, C_4H_9, 21,1, 123—126/5, 1,4810, 9,9190. **II** и **III** гидролизованы до соответствующих спиртов (приведены исходные **II** или **III**, спирт, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **IIа**, $(CH_3)_2C(OH)-CH_2CH=CH_2$, 118—120, 1,4428, 0,8713; **IIб**, $C_3H_7CHOHCH_2CH=CH_2$, 59,5—62,5/12, 1,4366, 0,8444; **IIIа**, $C_2H_5(CH_3)C(OH)CH=C(CH_3)_2$, 59—61/11, 1,4428, 0,8408; **IIIб**, $(CH_3)_2COHCH=C(CH_3)_2$, 49—50,5/12, 1,4406, 0,8393. Е. Ц.

64836. Окисление бутадиеновых углеводородов несимметричного строения гидроперекисью ацетила. Пансевич-Коляда В. И., Стригалова Т. С., Идельчик З. Б., Сб. статей по общей химии, т. 2, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953, 1418—1427

При окислении гидроперекисью ацетила 2,4-диметилгексадиена-2,4 (**I**), 2,4 диметилоктадиена-2,4 (**II**) и 2,4,7-триметилоктадиена-2,4 (**III**) получены двуокиси (**IV**, **V**, **VI** соответственно) и моноацетаты гликолеокисей (**VII** — $C_{10}H_{18}O_4$, **VIII** — $C_{12}H_{22}O_4$, **IX** — $C_{13}H_{24}O_4$). **IV**—**VI** — малоустойчивые в-ва, при перегонке разлагаются. Реагируют с H_2O, CH_3OH, C_6H_5OH, но продукты р-ции

неустойчивы. **IV** с CH_3COOH с небольшим выходом дает, повидимому, **VII**. Окисление **VII—IX** показало, что они могут иметь строение $OC(CH_3)_2—CHC(CH_3)(OCOCH_3)CHOHR$ или $(CH_3)_2C(OCOCH_3)-CH—C(O)(CH_3)CHOHR$. При кипячении **VII—IX** с $(CH_3CO)_2O$ образуются диацетаты $(CH_3)_2C—C(O)HC(CH_3)(OCOCH_3)CH(R)OCOCH_3$ или $(CH_3)_2C(OCOCH_3)-CH—C(O)(CH_3)CH(R)OCOCH_3$ (**X** — $C_{12}C_{20}O_4$, **XI** — $C_{14}H_{24}O_5$, **XII** — $C_{15}H_{26}O_5$). CH_3OH реагирует с **VIII** в присутствии H_2SO_4 с образованием метилового эфира кетоспирта $C_{11}H_{22}O_3$ (**XIII**). Проведено также окисление с помощью CH_3CO_3H 2-фенилбутена-2 (**XIV**) в окись 2-фенилбутена-2 (**XV**) и 2-фенил-2-ацетоксибутанол-3 (**XVI**). **XV** с CH_3OH в присутствии H_2SO_4 размыкается, образуя 2-фенил-2-метоксибутанол-3 (**XVII**), а в присутствии C_2H_5OH изомеризуется в 2-фенилбутанон-3 (**XVIII**). **I — III** получены дегидратацией соответствующих спиртов (Левина, Ж. общ. химии, 1948, **18**, 1775). 6 час. кипятят 2,4-диметилгексен-2-ол-4; **I** отгоняют с паром, т. кип. 115—117°, $n^{20}D$ 1,4435, d_4^{20} 0,7629. Дегидратация безводн. $(COOH)_2$ приводит к димеру **I**, т. кип. 113—116°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4860, d_4^{20} 0,8664. Кипячением 2,4-диметилоктен-2-ола-4 получают **II**, т. кип. 161—163°/746 *мм*, $n^{20}D$ 1,4495, d_4^{20} 0,7854. Дегидратируют 2,4,7-триметилоктен-2-ол-4 (т. кип. 65°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4488, d_4^{20} 0,8427) нагреванием (100°, 6 час.) с $MgSO_4$; **III**, т. кип. 53—54°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4480, d_4^{20} 0,7731. К 56 *г* **I** в 150 *мл* эфира прибавляют при 20—25° CH_3CO_3H (2 моля на 1 моль **I**), через 6 дней нейтрализуют Na_2CO_3, извлекают эфиром смесь **IV** и **VII**. **IV**, т. кип. 50—52°/2*мм*, $n^{20}D$ 1,4220, d_4^{20} 0,9629; **VII**, т. кип. 100—104°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4460, d_4^{20} 1,0580. Кипятят 16 *г* **VII** с 30 *г* $(CH_3CO)_2O$ 12 час. Выход **X** 10 *г*, т. кип. 104—106°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4405, d_4^{20} 1,0690. Окисляют 130,5 *г* **II** как описано выше; через 10 дней выделяют **V** (34 *г*, т. кип. 88—94°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4330, d_4^{20} 0,9330) и **VIII** (72 *г*, т. кип. 126—130°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4500, d_4^{20} 1,0155). Кипятят 16 *г* **VIII** с 35 *г* $(CH_3CO)_2O$ 11 час., выход **XI** 10,5 *г*, т. кип. 121—123°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4433, d_4^{20} 1,0351. 26,5 *г* **VIII** приливают при охлаждении к 35 *г* CH_3OH + + 0,3 *г*, H_2SO_4, через 6 час. нейтрализуют $BaCO_3$, перегоняют, получают 3,4 *г* **XIII**, т. кип. 105—110°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4551, d_4^{20} 1,0112. Окислением 26,6 *г* **III** (7 дней) получают **VI** (11,5 *г*, т. кип. 58—68°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4327, d_4^{20} 0,8617) и **IX**, т. кип. 119—120°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4460, d_4^{20} 0,9962. Кипятят **IX** с $(CH_3CO)_2O$ 4 часа; **XII**, т. кип. 126—136°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4447, d_4^{20} 1,0287. Нагревают 2-фенилбутанол-2 с безводн. $(COOH)_2$ 6 час. при 100°, отгоняют с паром **XIV**, т. кип. 74,5—77°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5340, d_4^{20} 0,9140. Окислением 115 *г* **XIV** получают 30 *г* **XV**, т. кип. 77—80°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5162, d_4^{20} 1,0096, и 42 *г* **XVI**, т. кип. 130—132°/2 *мм*, $n^{19}D$ 1,5184, d_4^{19} 1,0895. 19 *г* **XV** прибавляют к 20 *г* CH_3OH + 0,3 *г* H_2SO_4 при т-ре $< 45°$, через 4 часа нейтрализуют $BaCO_3$ и перегоняют, получают 4 *г* **XVII**, т. кип. 92—94°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5160, d_4^{20} 1,0447. Аналогичная р-ция 17 *г* **XV** с C_2H_5OH дала 4 *г* **XVIII**, т. кип. 74—78°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5170, d_4^{20} 0,9864; семикарбазон, т. пл. 146—149° (из сп.). Из 11 *г* **XVI**, 30 *г* CH_3OH и 0,3 *г* H_2SO_4 получено 9,6 *г* 2-фенилбутандиола-2,3, т. кип. 124—125°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5299, d_4^{20} 1,0908.

Э. М.

64837. Распад первичных перекисей. Мошер, Вурстер (Decomposition of primary hydroperoxides. Mosher Harry S., Wurster Charles F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5451—5452 (англ.)

Гидроперекись *н*-бутила (**I**) при нагревании (85°) без катализаторов распадается с выделением H_2. Водород — основной газообразный продукт распада и других первичных гидроперекисей (изобутила, *н*-амила, изоамила, *н*-гептила, *н*-октила, *н*-децила) при 100°. 0,605 *г* чистой **I** нагревают 47 час., 86°. В газообразных продуктах (83,9 *мл*) найдены: H_2, 80%, CO_2, 4,4%; CO, 0,1%; C_3H_8, 6,8%; O_2, 0,5%, остаток, 8,2%. В жидких продуктах (0,532 *г*) содержится: вода, 9,9%; C_3H_7COOH, 55,9%; $C_3H_7COOC_4H_9$-*н*, 27,5%, *н*-C_4H_9OH, 3,7%; C_3H_7CHO, 0,8%; C_2H_5COOH, 0,9%; $C_2H_5COOC_4H_9$-*н*, $C_3H_7COOC_3H_7$-*н* (следы) и неизвестная оксикислота, 1,3%.

А. Ф.

64838. Действие безводной щавелевой кислоты на глицерин. Евдокимов А. Г., Зап. Ленингр. заоч. индустр. ин-та, Л., ЛГУ, 1955, 123—135

При нагревании 1 моля глицерина (т. кип. 288—291°) с 3 молями безводн. $(COOH)_2$ (т. пл. 185—190°) до 240° в качестве промежуточных продуктов (до 125°) образуются диоксалин, оксалат диоксалина глицерина и формиат диоксалина глицерина, которые при дальнейшем нагревании дают аллилформиат, $CH_2 = CHCH_2OH$, HCOOH (за счет р-ции обмена), CO_2 (в результате распада эфиров) и немного CO. Вопреки литературным данным (Tollens, Henninger, Liebigs Ann. Chem., 1870, **156**, 134—149) образования акролеина не наблюдалось.

И. Ц.

64839. Синтез и реакции углеводородов с разветвленной цепью. Часть III. α-Оксикетоны со вторичными и третичными алкильными группами. Хиккинботтом, Хайатт, Спарк (The synthesis and reactions of branched-chain hydrocarbons. Part III. α-Hydroxy-ketones with secondary and tertiary alkyl groups. Hickinbottom W. J., Hyatt A. A., Sparke M. B.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2529—2533 (англ.)

Описан синтез α-оксикетонов вида $RR'C(OH)COCH_3$ (**I**) взаимодействием алифатич. кетонов $RCOR'$ (**II**) с Na_2C_2 в жидком NH_3 и последующей гидратацией полученных ацетиленовых спиртов $RR'C(OH)C \equiv CH$ (**III**). Метилтриптилкетон не реагирует с Na_2C_2 и Li_2C_2 в жидком NH_3, кипящем эфире или C_6H_6. Гидратация **III** замедляется, если R и R' разветвлены; **III**, R = = R' = $(CH_3)_3C$, не гидратируется вовсе; **III**, R = = $C(CH_3)_3$, R' = $CH(CH_3)_2$, при кипячении с р-ром $HgSO_4$ в H_2SO_4 или CH_3OH лишь превращается с небольшим выходом в 4,4-диметил-3-изопропилпентен-2-аль (**IV**). К р-ру Na_2C_2 (из 85 *г* Na) в 2 *л* NH_3 прибавляют 340 *г* пинаколина, перемешивают 2,5 часа, добавляют 220 *г* NH_4Cl, по испарении NH_3 отгоняют с паром **III**, R = CH_3, R' = $(CH_3)_3C$, выход 310 *г*, т. кип. 142—144°, $n^{20}D$ 1,4440, d_{20}^{20} 0,868. Аналогично получены другие **I** (указываются R, R', выход, т. кип. °C/*мм*, *nD* (т-ра °C), d_n^n (*n* °C); CH_3, $(CH_3)_3CCH_2$, 72%, 159—161, 1,4418(20), 0,8556(20); CH_3, $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2$, —, 90/10, 1,4613(20), 0,8842(20); $(CH_3)_2CH$, $(CH_3)_2CH$, 793 *г* из 684 *г* **II** 162—164/760, 1,4470(20), 0,8675(23); $(CH_3)_3C$, $CH(CH_3)_2$, 265 *г* из 269 *г* **II**, 174,5—176, 1,4421—1,4423 (20), 0,8758(20); $(CH_3)_3C$, $(CH_3)_3C$ (**V**); 36 *г* из 45 *г* **II**, 74—75/14, 1,4589(20), 0,8825(23) — побочно образуется

0,5 г 3,6-ди-*трет*-бутил-2,2,7,7-тетраметилоктин-4-диола-3,6, т. пл. 151°. 126 г **III**, R = CH_3, R' = $(CH_3)_3C$, прибавляют за 2 часа к кипящему р-ру 10 г HgO в 300 *мл* 20%-ной H_2SO_4. Через 2 часа кипячения отгоняют с паром **I**, R = CH_3, R' = $(CH_3)_3C$, выход 80%, т. кип. 174—176°/760 *мм*, 75—77°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410, d^{20}_{20} 0,9331; семикарбазон (СК), т. пл. 194°. С 2,4-динитрофенилгидразоном, получен, по-видимому, пиразолин $C_{14}H_{18}O_4N_4$, т. пл. 232°. Кроме **I**, R = CH_3, R' = $(CH_3)_3C$, выделены также в небольших кол-вах 3-*трет*-бутилбутен-3-он-2, (т. кип. 142—143°, $n^{20}D$ 1,4340; СК, т. пл. 165°, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 116°), восстановленный $LiAlH_4$ в 3-*трет*-бутилбутен-3-ол-2, т. кип. 1,48, $n^{20}D$ 14418; 3,5-динитробензоат, т. пл. 104°; β-*трет*-бутилбутиролактон, т. пл. 98,5°, превращенный в 2,3,3-триметилбутен-1-карбоновую-1 к-ту, т. пл. 85°. Аналогично гидратированы другие **III** и получены **I** (R, R', выход в %, т. кип. °С/*мм*, *nD* (т-ра °С) d^n_n (n° С), т. пл. СК, т. пл. ДНФ): CH_3, $(CH_3)_3CCH_2$, 90, 75/16, 1,4354(20) 0,9152(18), 160, 114, в горячей H_2SO_4 ДНФ дает пиразолин $C_{15}H_{20}O_4N_4$, т. пл. 161°; CH_3, $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2$, 270 г из 273 г **III**, 88/2, т. пл. 42—43; $(CH_3)_2CH$, $(CH_3)_2CH$, 246 г из 560 г **III**, 85/20, 1,4410(20), 0,9242(23), не дает СК и ДНФ. Кроме **I**, R = CH_3, R' = $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2$ выделены 4-метил-3-изопропилпентен-3-он-2, т. кип. 67,5°/17,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4450, не дает СК и ДНФ, восстанавливается $LiAlH_4$ в 4-метил-3-изопропилпентен-3-ол-2 (т. кип. 77—78°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4591; 3,5-динитробензоат, т. пл. 94°); 3-метил-2-изопропилбутен-1-карбоновая к-та, т. пл. 127,5°. Восстановлением **I** $LiAlH_4$ в эфире получены диолы: 3,4,4-триметилпентандиол-2,3, т. кип. 96°/18 *мм*, т. пл. 95—96°; 3,5,5-триметилгександиол-2,3, т. кип. 95—96°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4531, n^{17}_{17} 0,9352; 4-метил-3-изопропилпентандиол-2,3, т. кип. 111°/18 *мм*, т. пл. 51—52°. **IV**, т. кип. 98°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4689; СК, т. пл. 208°; ДНФ, т. пл. 200,5°, восстановлен $LiAlH_4$ в спирт $C_{10}H_{19}OH$, т. кип. 91°/13 *мм* $n^{20}D$ 1,4623. К $NaNH_2$ (из 0,5 г Na) в 10 *мл* NH_3 прибавляют 2 г **V** и через 2 часа 5 г **II**, R = R' = $(CH_3)_3C$, после обработки смеси продолжительно извлекают эфиром 3,6-ди-*трет*-бутил-2,2,7,7-тетраметилоктин-4-диол-3,6, т. пл. 152—154°. Часть II см. J. Chem. Soc., 1951, 3344. Д. К.

64840. Синтез и реакции углеводородов с разветвленной цепью. Часть IV. Синтез кетонов с четвертичными углеродными атомами. Х и к к и н б о т т о м, Х а й а т т, С п а р к (The synthesis and reactions of branched-chain hydrocarbons. Part IV. The synthesis of ketones with quaternary carbon atoms. H i c k i n b o t t o m W. J., H y a t t A., A. S p a r k e M. B.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2533—2536 (англ.)

Перегруппировка некоторых двутретичных гликолей в конц. H_2SO_4 приводит к образованию кетонов с двумя или большим числом четвертичных С-атомов. Р-ция сопровождается частичным расщеплением гликолей на низшие кетоны и олефины. Исходные гликоли получены р-цией α-оксикетонов с литийалкилами, которая приводит к лучшим выходам, чем р-ция с RMgX. Эфир. р-р 38 г 3,4,4-триметилпентанол-3-она-2 (**I**) прибавляют к р-ру CH_3Li (9 г Li, 115 г CH_3J) при 0°, перемешивают 2 часа при ~20° и 6 час. при кипении. Выливают в разб. CH_3COOH со льдом и экстрагируют эфиром 2,3,4,4-тетраметилпентандиол-2,3 (**II**), выход 58%, т. кип. 98—100°/17 *мм*, т. пл. 22°, $n^{20}D$ 1,4597. Из **I** и RLi получены также следующие гликоли (из реакционной смеси эфир отгонялся и остаток кипятился в C_6H_6, а затем разлагался как при получении **II**) (приводятся гликоль, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): 2,2,3,4-тетраметилгександиол-3,4, 25, 109/17, 29; 2,2,3,4,5-пентаметилгександиол-3,4, 31, 103—104/3, 50, 2,2,3,4-тетраметилоктандиол-3,4, 20, 94/2, 59; из 3,5,5-триметилгексанол-3-она-2 и CH_3Li получен 2,3,5,5-тетраметилгександиол-2,3 (**III**), 90, 100/13,5, 39, $n^{20}D$ 1,4538; из 4-метил-3-изопропилпентанол-3-она-2 и CH_3Li — 2,4-диметил-3-изопропилпентандиол-2,3 (**IV**), 80, 119/18, 68; из 3,4,4,6,6-пентаметилпентанол-3-она-2 и CH_3Li получен 2,3,4,4,6,6-гексаметилгептандиол-2,3 (**V**), —, 104—106/1,8, $n^{20}D$ 1,4672. Медленно прибавляют 190 г **II** к 2100 г конц. H_2SO_4 при —10°. Через 12 час. р-р выливают на лед и отгоняют с паром 3,3,4,4-тетраметилпентанон-2, т. кип. 168°, т. пл. 62° (из петр. эф.); семикарбазон (СК) т. пл. 207—208°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 188,5°. Перегруппировка **III** в конц. H_2SO_4 дала главным образом 3,3,5,5-тетраметилгексанон-2 (**VI**), т. кип. 70—71°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4326, d^{20}_{20} 0,8441; ДНФ, т. пл. 109,5—110°; СК, т. пл. 188°, и небольшое кол-во 2,2,5,5-тетраметилгексанона-3 (**VII**), т. кип. 160—161°, $n^{20}D$ 1,4200; не дает ДНФ и СК. Восстановление **VI** $LiAlH_4$ привело к 3,3,5,5-тетраметилгексанолу-2, т. кип. 87—87,5°/27 *мм*, $n^{20}D$ 1,4458; 3,5-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 83,5—84°, а окисление разб. HNO_3 к 2,4,4-триметилпентан-2-карбоновой к-те, т. кип. 119—121°/13 *мм*, т. пл. 43—45°. **VII** восстановлен в 2,2,5,5-тетраметилгексанол-3, т. пл. 50—51°. Перегруппировкой **IV** получен 2,4,4,5-тетраметилгексанон-3 (**VIII**) (т. кип. 79°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,4275) и 3,4-диметил-3-изопропилпентанон-2 (**IX**), т. кип. 87—88°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,4415. Восстановление $LiAlH_4$ **VIII** и **IX** дало соответственно 2,4,4,5-тетраметилгексанол-3, т. кип. 85—86°/16 *мм* $n^{20}D$ 1,4492; ДНБ, т. пл. 76°, и 3,4-диметил-3-изопропилпентанол-2, т. кип. 100°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4619; ДНБ, т. пл. 80—81°. Р-цией **VIII** и **IX** с разб. HNO_3 получены соответственно α,α,β-триметилмасляная (амид, т. пл. 129°) и α,β-диметил-α-изопропилмасляная к-ты (*n*-толуидид, т. пл. 116°). **V** при действии конц. H_2SO_4 расщепляется с образованием метилизопропилкетона и смеси олефинов. Д. К

64841. Синтез и реакции углеводородов с разветвленной цепью. Часть V. Окисление 2,2,4-триметилпентана и 2,2,4,6,6-пентаметилгептана окисью хрома. А р ч е р, Х и к к и н б о т т о м (The synthesis and reactions of branched-chain hydrocarbons. Part V. Oxidation of 2 : 2 : 4-trimethylpentane and of 2 : 2 : 4 : 6 : 6-pentamethylheptane by chromic oxide. A r c h e r D. P., H i c k i n b o t t o m W. J.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4197—4200 (англ.)

С целью изучения механизма р-ции проводили окисление действием CrO_3 в $(CH_3CO)_2O$ (**I**) следующих в-в: 2,2,4-триметилпентана (**II**), 2,2,4,6,6-пентаметилгептана (**III**), изокамфана (**IV**), камфенгидрата (**V**), метилкамфенилола (**VI**), циклогексана (**VII**) и *втор*-бутилбензола (**VIII**). Авторы предполагают, что окисление протекает через стадию отнятия водорода от двух смежных С-атомов и последующего образования комплекса: $[R_2C^+CH_2O]CrO_2$, $[H_2C^+CR_2O]CrO_2$ или $R_2C — CH_2$ (с мостиком $O \cdot CrO_2$)

При действии на последний комплекс воды происходит либо окислительное расщепление с образованием R_2CO, либо перегруппировка в CHR_2CHO с последующим окислением до CHR_2CO_2H. Р-р окисляемых в-в, взятых в избытке, в **I** добавляли к р-ру CrO_3 в **I** при ~0°, через 24 часа смесь разлагали водой и экстрагировали эфиром. Водн. часть перегоняли с паром для удаления летучих карбонильных соединений и карбоновых к-т, остаток экстрагировали этилацетатом. Эфирный экстракт промывали р-ром щелочи и перегоняли. При окислении получены из **II** ацетон, метилнеопентилкетон, триметилуксусная к-та и небольшое кол-во α-нео-

пентилпропионовой к-ты, *n*-толуидид, т. пл. 137—138°; из **III** — динеопентилуксусную к-ту, т. пл. 85—86°; амид, т. пл. 139—140°; из **IV** — камфенилановую к-ту, т. пл. 62—63°; амид, т. пл. 170—171°, и камфенилон (**VIII**), т. пл. 38°; семикарбазон, т. пл. 217—218°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 159—160°; из **V** — небольшое кол-во камфена и **VIII**; из **VI** — камфен и **VIII**; из **VII** — циклогексанон, адипиновая к-та, циклогексанол и циклогексенон-3; из **VIII**—ацетофенон, пропиофенон и 1-метил-1-фенилпропилацетат. Д. К.

64842. **Синтез и реакции углеводородов с разветвленной цепью. Часть VI. Свободно-радикальная димеризация некоторых сложных эфиров и кетонов.** А н с е л л, Х и к к и н б о т т о м, Х о л т о н (The synthesis and reactions of branched-chain hydrocarbons. Part VI. The free-radical dimerisation of some esters and ketones. A n s e l l M. F., H i c k i n b o t t o m W. J., H o l t o n P. G.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 349—351 (англ.)

Описана измененная методика приготовления перекиси ацетила (**I**) и ее применения для димеризации алифатич. сложных эфиров и кетонов. Методика устраняет опасность взрыва и приводит к образованию диэфиров и дикетонов, которые при восстановлении посредством $LiAlH_4$ дают соответствующие диолы. К охлажд. до 0° смеси 93 *г* этилового эфира изомасляной к-ты (**II**), 130, 7 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 77,5 *г* H_2O_2 при перемешивании добавляли 23%-ный р-р Na_2CO_3 (т-ра не должна превышать 55°, pH 6); смесь охлаждали до 10°, отделяли органич. слой и отфильтровывали. Полученный таким образом р-р **I** прибавляли к 97 *г* кипящего **II** (2,5 часа), смесь нагревали еще 2,5 часа, охлаждали и после обычной обработки и разгонки получили **II**, CH_3COOCH_3 и этиловый эфир тетраметилянтарной к-ты (**III** — к-та), выход 37,9 *г*, т. кип. 125—127°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4359, из которого гидролизом получен ангидрид **III**, т. пл. 145—145,5°, из него **III**, т. пл. 192°. Аналогично 3-метилбутанон-2 дал 3,3,4,4-тетраметилгександион-2,5 (**IV**), т. кип. 108—115°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,4539 — 1,4541; дисемикарбазон, т. пл. 222° (разл.); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 192° (из сп.); тетрабромпроизводное, т. пл. 116—117° (из сп.); 2,4-диметилпентанон-3 превращен в 2,4,4,5,5,7-гексаметилоктандион-3,6 (**V**), т. кип. 108—111,5°/5,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4525; из 2,2,4-триметилпентанона-3 получен 2,2,4,4,5,5,7,7-октаметилоктандион-3,6 (**VI**), т. кип. 118—122°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4581; метиловый эфир α,β,β-триметилмасляной к-ты дал диэтиловый эфир 2,2,3,4,5,5-гексаметилгександикарбоновой-3,4 к-ты (**VII**), т. кип. 124—126°/5 *мм*, $n^{20}D$, 1,4602. Из эфиров **III**, **IV**, **V**, **VI** и **VII** восстановлением с помощью $LiAlH_4$ получены диолы: 2,2,3,3-тетраметилбутандиол-1,4, т. пл. 224° (из петр. эф.); *бис*-3,5-динитробензойный эфир (ДНБ), т. пл. 186°; дитолуол-*n*-сульфоновый эфир, т. пл. 109°; 3,3,4,4-тетраметилгександиол-2,5, т. пл 71—72° (из петр эф.); ДНБ, т. пл. 171° (из бзл.-петр. эф.) (диол при перегонке разлагается с образованием 2,3,3,4,4,4-гексаметилтетрагидрофурана, т. кип. 99,5—100,5/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4424); 2,4,4,5,5,7-гексаметилоктандиол-3,6, т. кип. 119—121°/3,5 *мм*, т. пл. 84°; 2,2,4,4,5,5,7,7-октаметилоктандиол-3,6, т. кип. 126—128°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4765; 3,4-диоксиметил-2,2,3,4,5,5-гексаметилгексан, т. кип. 123—124°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4739. Д. К.

64843. **Синтез и реакции углеводородов с разветвленной цепью. Часть VII. Приготовление и пинаколиновая перегруппировка некоторых α,β-ацетиленовых дитретичных гликолей.** А н с е л л, Х и к к и н б о т т о м, Х а й а т т (The synthesis and reactions of branched-chain hydrocarbons. Part VII. The preparation and pinacol rearrangement of some α,β-acetylenic ditertiary glycols. A n s e l l M. F., H i c k i n b o t t o m W. J., H y a t t A. A.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1592—1595 (англ.)

$HOCRR'C(CH_3)(OH)C\equiv CH$ (**I**) могут быть синтезированы действием $NaC\equiv CNa$ в жидком NH_3 на α-оксикетоны $RR'C(OH)COCH_3$ (**II**) (РЖХим, 1955, 18651). **I** ($R = R' = CH_3$) и **I** ($R = CH_3$, $R' = (CH_3)_3CCH_2$) получены с хорошим выходом; выход **I** ($R = CH_3$, $R' = (CH_3)_3C$) меньше, причем он не улучшился при замене C_2Na_2 на Li_2C_2 или жидкого NH_3 на кипящие эфиры или C_6H_6. **II** ($R = R' = (CH_3)_2CH$) и **II** ($R = CH_3$, $R' = (CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2$) не реагируют с C_2H_2. Строение **I** установлено окислением HJO_4 до бутин-3-она-2 (**III**) и насыщ. кетона. Из 2,3-диметилпентин-4-диола-2,3 (**IV**) при пинаколиновой перегруппировке в конц. H_2SO_4 при —20° получены 3,3-диметилпентандион-2,4 (**V**) 3,3-диметилпентин-4-он-2 (**VI**) и 3-метилбутанон-2 (**VII**). Поскольку этинильная группа в **VI** не гидратируется, предположено, что **V** образуется гидратацией этинильной группы **I** с последующей перегруппировкой получающегося диоксикетона. Основными продуктами перегруппировки 3,4,6,6-тетраметилгептин-1-диола-3,4 (**VIII**) в конц. H_2SO_4 при —20° являются 2,2,5,5-тетраметилгептин-6-он-4 (**IX**) (идентифицирован восстановлением в 2,2,5,5-тетраметилгептанол-4 (**X**), 3,5,5-триметилгексанон-2 (**XI**) и 3,4,6,6-тетраметилгептадиен-2,4-ал-1 (**XII**) (идентифицирован озонированием). Кроме того, образуется немного 4,4-диметилпентанона-2 (**XIII**) и **III**, который получается при расщеплении **VIII**. 3-Окси-3-метилбутанон-2 синтезирован с выходом 88% (по Froning, Hennion, J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 653), т. кип. 140—142°, $n^{20}D$ 1,4150; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 149 (из бзл.-петр. эф.). 3-Окси-3,4,4-триметилпентанон-2; 3-окси-3,5,5-триметилгексанон-2, 3-окси-4-метил-3-изопропилпентанон-2 и 3-окси-3,4,4,6,6-пентаметилгептанон-2 приготовлены ранее описанным методом (см. часть III). Для приготовления **I** к суспензии C_2Na_2 (3,0 моля) в 2 *л* жидкого NH_3 при хорошем перемешивании и слабом токе C_2H_2 прибавляли (3 часа) 1,5 моля **II**. Через час перемешивания прекращали ток C_2H_2, добавляли 200 *г* NH_4Cl и продолжали перемешивать 1 час, NH_3 испарялась за 12 час. К продуктам р-ции добавляли 2 *л* воды, экстрагировали эфиром (100 *мл* × 10), экстракт сушили $MgSO_4$ и перегоняли. Получены (перечисляются **I**, вес в *г*, т. кип. в °С/ *мм*, $n^{20}D$): **IV**, 151, 82—84 /13, 1,4626; **VIII**, 221, 76—78/ 1,5, 1,4650; 3,4,5,5-тетраметилгексин-1-диол-3,4, 13,6, 70—71/0,9, 1,4751, т. пл. 54—56°. При перегруппировке **IV** получен **VII**, т. кип. 94°, $n^{20}D$ 1,3875, семикарбазон (СК), т. пл. 112—113°, ДФГ, т. пл. 117°); **VII**, т. кип. 117—118°, $n^{20}D$ 1,4202; ДФГ, т. пл. 140° (из сп.); СК, т. пл. 130° (из сп.); гидрированием **VII** в спирте с Pt (из PtO_2) при 3,5 *ат* получен 3,3-диметилпентанон-2, т. кип. 128—130°, $n^{20}D$ 1,4101; ДФГ, т. пл. 112°; СК, т. пл. 136°; **V**, т. кип. 173°, $n^{20}D$ 1,4332, дисемикарбазон, т. пл. 220°, *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 146°; **XI**, т. кип. 61°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4172, СК, т. пл. 177° (из сп.), ДФГ, т. пл. 65° (из сп.); **IX**, т. кип. 90°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4652, СК, т. пл. 206° (из сп.), ДФГ, т. пл. 124° (из сп.). Гидрированием **IX** (Pt из PtO_2, спирт, 3,5 *ат*) и последующим восстановлением продукта $LiAlH_4$ получен **X**, т. кип. 84°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410, 3,5-динитробензоат, т. пл. 108° (из петр. эф.); **XII**, т. кип. 75°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4861; СК, т. пл. 238°; ДФГ, т. пл. 178° (из бзл.-петр. эф.). **XIII**, ДФГ, т. пл. 100°. М. Р.

64844. **Синтез и реакции углеводородов с разветвленной цепью. Часть VIII. Пинаколиновая перегруппировка алифатического тетраола.** А н с е л л, Х и к к и н б о т т о м, Х а й а т т (The synthesis and reactions of branched — chain hydrocarbons. Part VIII. The pinacol rearrangement of an aliphatic tetraol. A n s e l l M. F., H i c k i n b o t t o m W. J.,

Hyatt A. A.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1781—1784 (англ.)

При попытке получить 2,3,6,7-тетраметилоктантетраол-2,3,6,7 (I) из 3,6-диметилоктадиин-1,7-диола-3,6 (II) по ранее описанному методу (см. часть III) найдено, что при гидратации II в присутствии $HgSO_4$ образуется не дикетол, а 2,5-диметил-2,5-диацетилтетрагидрофуран (III). Присоединение CH_3OH (IV) к II в присутствии BF_3 приводит к смеси 2,2,7,7-тетраметокси-3,6-диметилоктандиола-3,6 (V) и 2,5-диметил-2,5-ди-(1,1-диметоксиэтил)-тетрагидрофурана (VI), который был также получен присоединением IV к 2,5-диметил-2,5-диэтинилтетрагидрофурану (VII). При гидролизе V и VI дают III. 2,3,6,7-Тетраметилоктин-4-тетраол-2,3,6,7 (VIII), гидрированием которого можно было бы получить I, не образуется ни при р-ции ацетилена с 3-метил-3-оксибутаноном-2 (IX), ни при конденсации 2,3-диметилпентин-4-диола-2,3 (X) с IX в присутствии $NaNH_2$ в жидком NH_3. Найдено, что X претерпевает окислительную димеризацию в Cu_2Cl_2 — NH_4Cl р-ре, образуя 2,3,8,9-тетраметилдекадиин-4,6-тетраол-2,3,8,9 (XI), который выделен в виде рацемата и мезоформы. При гидрировании XI получены рацемат и мезоформа 2,3,8,9-тетраметилдекантетраола-2,3,8,9 (XII), строение которого доказано окислением в октадион-2,6 (XIII) и ацетон. В конц. H_2SO_4 XII претерпевает пинаколиновую перегруппировку (ПП) в 3,3,8,8-тетраметилдекандион-2,9 (XIV), что по мнению авторов является первым примером двух одновременно протекающих ПП в молекуле тетраола. 83 *г* II прибавляют (1 час) при перемешивании к кипящему р-ру 4,5 *г* HgO в 300 *мл* 10%-ной H_2SO_4, нагревают еще 1 час, после чего III отгоняют с паром, выход 22,5 *г*, т. кип. 87—88°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4506; *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 212° (из пиридина); дисемикарбазон, т. пл. 214° (очищается кипячением с эфиром и C_6H_6). 10 *г* II нагревают при 80° с 50 *мл* 10%-ной H_2SO_4 2 часа; VII извлекают эфиром; т. кип. 62—64°/17 *мм*, n_D^{20} 1,4559. Гидратацией VII в описанных выше условиях получают III, т. кип. 55°/0,5 *мм*, n_D^{20} 1,4490. Смесь 5 *г* HgO, 5 *мл* эфирного комплекса BF_3, 5 *мл* сухого IV и 1 *г* Cl_3CCOOH нагревают 1 мин. и разбавляют 200 *г* IV. К р-ру при перемешивании добавляют 112 *г* II в 200 *мл* IV, поддерживают т-ру 45—55°, перемешивают 3 часа, прибавляют 10 *г* безводн. поташа и оставляют на 12 час. Жидкость декантируют и CH_3OH отгоняют, остаток перегоняют, получают VI, выход 87,0 *г*, т. кип. 62°/1,2 *мм*, т. пл. 42° (после возгонки в вакууме), и V, выход 88,3 *г*, т. кип. 92°/0,7 *мм*, n_D^{20} 1,4635. Встряхиванием V и VI с холодной 2%-ной H_2SO_4 получают III. Ацетилен пропускают при перемешивании в охлажд. льдом суспензию 84 *г* KOH в 800 *мл* абс. эфира; через 20 мин. добавляют (30 мин.) 51 *г* IX; после этого смесь оставляют на 18 час., добавляют воду и насыщают эфирный р-р CO_2 получают неизмененный IX (18 *г*), X (23 *г*), т. кип. 55—56°/0,9 *мм*, n_D^{20} 1,4620, и вязкий остаток, представляющий собой продукты конденсации кетола. X с IX в жидком NH_3 в присутствии $NaNH_2$ не реагируют. При использовании амидов Na или Li в кипящем эфире или C_6H_6 р-ция также не идет. Через р-р 64 *г* X, 48 *г* Cu_2Cl_2 и 144 *г* NH_4Cl в 600 *мл* воды пропускают (24 часа) медленный ток O_2. Осадок сушат в вакууме и XI экстрагируют этилацетатом; выход 51 *г*, т. пл. 116—119°. При перекристаллизации выделены рацемат и мезоформа с т. пл. 114° (из этилацетата-петр. эф.) и 130,5° (из этилацетата). 38,1 *г* XI гидрируют в 300 *мл* спирта над Pt (из PtO_2, 0,5 *г*). Осадок—XII, т. пл. 185° (из сп.); выпариванием фильтрата получают —XII с т. пл. 139—140° (из сп.-петр. эф.). 3 *г* XII окисляют в смеси с 20 *мл* воды, 5 *мл* IV и 3 *г* HJO_4 при встряхивании 4 часа и выделяют ацетон и XIII в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 218—219° (из сп.). 30 *г* XII прибавляют (1 час) к 600 *г* конц. H_2SO_4 при —10 — —5°. После перемешивания (3 часа) смесь выливают на лед. Остаток растворяют в петр. эфире и пропускают через колонку с Al_2O_3, получают XIV (20,8 *г*), т. пл. 63° (из петр. эф.); дисемикарбазон, т. пл. 228° (из сп.); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 204° (из бзл.-петр. эф.). XIV идентифицируют окислением HNO_3 в 2,2,7,7-тетраметилсубериновую к-ту, т. пл. 185—186° (из этилацетата). О. О.

64845. Новый метод синтеза α,β-этиленовых спиртов и альдегидов. Хейльман, Глена (Nouvelle synthèse d'alcools et d'aldéhydes α,β,-éthyléniques. Heilmann René, Glenat René), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1586—1591 (франц.)

α,β-Этиленовые альдегиды (I) получают следующими р-циями: кетон конденсируют с этилбромацетатом (II) по Реформатскому, полученный эфир β-оксикислоты дегидратируют, α,β-непредельный эфир восстанавливают $LiAlH_4$ до α,β-непредельного спирта, который избытком MnO_2 окисляют в I. К суспензии 80 *г* Zn в 30 *мл* сухого C_6H_6 добавляют кристаллик J_2 и 1% $HgCl_2$, затем при кипении за 105 мин. смесь 100 *г* пинаколина, 160 *г* II и 120 *мл* C_6H_6, кипятят еще 30 мин., разлагают 200 *мл* 20%-ной H_2SO_4, выход этилового эфира 3,4,4-триметил-3-оксипентановой к-ты (III) 73%, т. кип. 96,5—97°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4368. 60 *г* III в 100 *мл* эфира за 2 часа добавляют к смеси 70 *мл* пиридина, 42 *г* $SOCl_2$ и 120 *мл* эфира, перемешивают 3 часа при 20°, разбавляют 400 *мл* воды и эфиром извлекают этиловый эфир 3,4,4-триметилпентеновой к-ты (IV), выход 83%, т. кип. 80—83°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4430. К р-ру 3,3 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира за 75 мин. при 0° добавляют р-р 27 *г* IV в 100 *мл* эфира, разлагают водой и затем 250 *мл* 10%-ной H_2SO_4, выход 3,4,4-триметилпентен-2-ола-1 (V) 84%, т. кип. 78—80,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4520. При перемешивании 2,5 часа 8,4 *г* V и 450 *мл* петр. эфира с 40 *г* MnO_2 получают 3,4,4-триметилпентен-2-аль, выход 73%, т. кип. 76—78°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4556; семикарбазон (СК), т. пл. 192° (из разб. сп.; все т-ры плавления исправлены); динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 232,5° (из хлф), $\lambda_{макс}$ 384 *мμ* (ε 31100; в сп.). Из 32 *г* метилизогексилкетона, 75 *мл* C_6H_6, 50 *г* II и 20 *г* Zn за 1,5 часа кипения получают этиловый эфир 3,7-диметил-3-оксиоктановой к-ты (VI), выход 61%, т. кип. 124—127°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4370. При дегидратации 7,5 *г* VI кипячением 2 часа с 675 *мл* толуола и 9 *г* *n*-толуолсульфокислоты получают этиловый эфир 3,7-диметилоктеновой к-ты (VII), выход 84%, т. кип. 109—112°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4426, $\lambda_{макс}$ 217 *мμ* (ε 5500; в сп.). 52 *г* VII восстанавливают 6 *г* $LiAlH_4$ в 170 *мл* эфира (прибавление 105 мин., перемешивание 30 мин., 0°), получают 3,7-диметилоктен-2-ол-1 (VIII), выход 94%, т. кип. 101,5—103°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4538. 30 *г* VIII в 1,2 *л* петр. эфира перемешивают 3,5 часа при 20° с 150 *г* MnO_2, получают 3,7-диметилоктен-2-аль, выход 80%, т. кип. 96—98°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4643, $\lambda_{макс}$ 239 *мμ* (ε 14600; в сп.); СК, т. пл. 150°, $\lambda_{макс}$ 272 *мμ* (ε 33200); ДНФ, т. пл. 129° (из сп), $\lambda_{макс}$ 384 *мμ* (ε 30000; в сп.). 60 *г* ацетофенона конденсируют по Реформатскому с 85 *г* II (35 *г* Zn, 100 *мл* C_6H_6, 1,75 часа), бензольный р-р сырого продукта кипятят 1,5 часа с 3 *мл* $POCl_3$, промывают р-ром $NaHCO_3$, получают этиловый эфир β-метилкоричной к-ты (IX), выход 56%, т. кип. 128—131,5°/8,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5453. К р-ру 19 *г* IX в 50 *мл* эфира за 45 мин. добавляют эфир. р-р 1,9 *г* $LiAlH_4$, получают β-метилкоричный спирт (X), выход 87%, т. кип. 128—131°/8 *мм*,

XUM

119—122°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5678, d_4^{20} 1,035, $\lambda_{макс}$ 243 *мμ* (ε 9500); *n*-нитробензоат, т. пл. 58°; гидрирование **X** под давлением на скелетном Ni дает 3-фенилбутанол-1, выход 80%, т. кип. 122—124°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,5190. 10 *г* **X** в 400 *мл* CCl_4 окисляют 50 *г* MnO_2, получают β-метилкоричный альдегид, выход 76%, т. кип. 131—133,5°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5980; СК, т. пл. 207,5°; ДНФ, т. пл. 210° (из пиридина и разб. сп.), $\lambda_{макс}$ 393 *мμ* (ε 38600). 55 *г* бензофенона, 51 *г* **II** в 35 *мл* C_6H_6 добавляют за 45 мин. к 20 *г* Zn, кипятят 3 часа. Выход этилового эфира 3,3-дифенил-3-оксипропионовой к-ты (**XI**) 57%, т. пл. 86° (из сп.). При кипячении 1 час 44 *г* **XI** с 4 *мл* $POCl_3$ и 150 *мл* C_6H_6 получают этиловый эфир β-фенилкоричной к-ты (**XII**), выход 92%, т. кип. 157—158°/3 *мм*; $n^{20}D$ 1,5950. 2,751 *г* **XII** кипятят 1 час с 25 *мл* 20%-ного K_2CO_3, получают β-фенилкоричную к-ту, выход 95%, т. пл. 163° При восстановлении **XII** $LiAlH_4$ получают β-фенилкоричный спирт (**XIII**), выход 80%, т. кип. 153—155°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,6142; бензоат, т. пл. 89°. 5 *г* **XIII** перемешивают 2 часа с 25 *мл* $CHCl_3$, 10 *г* MnO_2 и 150 *мл* петр. эфира, разбавляют 10 *мл* спирта и из 2 *мл* этого р-ра получают 1,533 *г* ДНФ β-фенилкоричного альдегида, выход 83%, т. пл. 207° (из хлф.), $\lambda_{макс}$ 397 *мμ* (ε 38600). По той же общей схеме получен β-метилкротоновый альдегид; ДНФ, т. пл. 179°, $\lambda_{макс}$ 384 *мμ* (ε 29100). И. К.

64846. О новом способе разделения стереоизомеров 3-этилпентен-3-она-2. Хейльман, Годмари, Арно (Sur une nouvelle séparation des isoméres stériques de l'éthyl-3 pentène-3-one-2. Heilmann René, Gaudemaris Gabriel de, Arnaud Paul). C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 13, 1433—1435 (франц.)

3-Этилпентен-3-он-2, полученный гидратацией 3-этилпентин-1-ола-3 (см. РЖХим, 1956, 64839) с выходом 81%, т. кип 67—72°/35 *мм*, n_D^{20} 1,4450, $\lambda_{макс}$ 230 *мμ*, $\varepsilon_{макс}$ 7900, разделен на стереоизомеры путем четкой ректификации. При этом выделен изомер с т. кип. 73,4°/50 *мм*, n_D^{20} 1,4478, d_4^{20} 0,864, семикарбазон, т. пл. 197°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 157° и изомер с т. кип. 78,3°/50 *мм*, n_D^{20} 1,4519, d_4^{20} 0,873, семикарбазон, т. пл. 160° 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 171°. Исследованы **УФ**- и ИК-спектры обоих изомеров. Т. Н.

64847. Превращение малеиновой кислоты при полиэтерификации. Акита, Оиси (ポリエステル化反應中におけるマレイン酸の轉移について. 秋田務, 大石新), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1945, 58, № 4, 315—316 (япон.)

Реакция полиэтерификации малеиновой к-ты (I) нагреванием в атмосфере CO_2 при 140—200° с этиленгликолем (II), пропиленгликолем-1,2 (III), бутиленгликолем-1,4 (IV), бутиленгликолем-1,3 (V), бутиленгликолем-2,3 (VI), 2,2-диметилпропиленгликолем-1,3 (VII) или триэтиленгликолем (VIII) сопровождается превращением I в фумаровую к-ту (IX). Процент превращения I в IX увеличивается при повышении т-ры р-ции и зависит от природы гликоля, возрастая в ряду VI > > III > II > VII > V > VIII > IV. Л. Я.

64848. Реакции активных метиленовых групп с формальдегидом. II. Приготовление диэтилового эфира монометилолмалоновой кислоты. Такаги, Асахара (活性メチレン基とホルムアルデヒドとの反應に關する研究. 第2報. モノメチロールマロン酸ジエチルエステルの合成. 高木行雄, 淺原照三), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Jndustr. Chem. Sec., 1954, 57, № 2, 140—142 (япон.)

Конденсация диэтилового эфира малоновой к-ты (40 *г*) с формальдегидом (15 *г* параформа) при 100° в течение 3,5 часа в присутствии $(CH_3COO)_2Zn$ (2,5 *г*) или $(CH_3COO)_2Cu$ (2,6 *г*) приводит к диэтиловому эфиру монометилолмалоновой к-ты (I), выход 59—61%, т. кип. 168—169°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4418, d_4^{20} 1,153; одновременно образуется немного (5—6 *г*) диэтилового эфира метиленмалоновой к-ты за счет дегидратации I. Строение I подтверждено образованием при кипячении (4 часа) 30 *г* I с 60 *г* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 1 *г* пиридина моноацетильного производного I, выход 82%, т. кип. 148—149°/3 *мм*, 177—178°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4313, d_4^{20} 1,143, а также ИК-спектром. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 32387. Л. Я.

64849. Синтез ω-циан-γ-капролактона. Таката (ω-シアノ-γ-カプロラクトンの合成. 高田利宏), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. chem. Sec., 1955, **58**, № 1, 39—41 (япон.)

С целью синтеза диамидов γ-кето- и γ-оксипимелиновой к-т к γ-кето-(I) и γ-оксипимелиновой (II) к-там применен способ синтеза диамидов и ω-цианкарбоновых к-т, описанный для адипиновой к-ты в зап.-герм. патентах 805758 (1951 г.) и 806454 (1951 г.) (см. Chem. Zbl., 1951, 3094; 1952, 447) и основанный на действии на дикарбоновую к-ту NH_3 с последующей конденсацией образующегося диамида с исходной дикарбоновой к-той в присутствии дегидратирующих катализаторов. Однако при проведении сухого NH_3 через расплавленную I при 180—250° из 5 *г* I образовалось 0,5 *г* имида γ-иминопимелиновой к-ты (III), т. пл. 292—293° (из воды), а не ожидаемый диамид. Аналогично при р-ции этилового эфира I с насыщ. водн. р-ром NH_3 (10 дней, ~20°) также образуется III. При действии на лактон II (IV) насыщ. спирт. р-ра NH_3 (~20°, ~12 час.) образуется не диамид II, а NH_4-соль моноамида II (V), т. пл. 119—121°; *Rf* 0,527 (хроматография на бумаге, р-ритель—смесь 6 ч. *н*-C_3H_7OH, 3 ч. NH_4OH (d_4^{15} 0,932), 1 ч. воды, т-ра 28,5 ± 2,5°); обработкой V водн. р-ром $AgNO_3$ получена Ag-соль моноамида, т. пл. 158—159°. При нагревании (170—246°) V или смеси V с IV в присутствии трикрезилфосфата (VI); смеси VI с H_3PO_4 или BPO_4 образуется ω-цианокапролактон, т. кип. 166°/1,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4664; d_4^{20} 1,1460. Л. Я.

64850. Побочный продукт в синтезе адипонитрила — ω-оксивалеронитрил. Саяма, Таката, Танияма (アジポニトリルの合成における副生成物に關する檢討— ω-オキシ-n-バレロニトリルについて. 讃山一則, 高田利宏, 谷山雅一), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 2, 112—113 (япон.)

Из продукта взаимодействия $(CH_2CH_2Cl)_2$ и NaCN (условия р-ции не приведены) выделена фракция, т. кип. 83—145°/9 *мм*, повидимому ω-хлорвалеронитрил (I). При повторной обработке I NaCN получают $HO(CH_2)_4$-CN, т. кип. 93°/24 *мм*, n^{20} D 1,4165, d_{20} 0,9142, строение которого доказано гидролизом, обработкой C_6H_5COCl, гидрированием и др.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 6, 4012. Katsuya Inouye.

64851. Образование и расщепление алкоксильных радикалов при пиролизе алкилнитритов. Адлер, Пратт, Грей (The formation and fission of alkoxy radicals during the pyrolysis of the alkyl nitrites. Adler D. G., Pratt M. W. T., Gray Peter), Chemistry and Industry, 1955, № 47, 1517—1519 (англ.)

Изучался парофазный пиролиз алкилнитритов при 230—240° в струе CO_2 при общем давл. 1 *ат*. При пиролизе образуются алкоксильные радикалы (R'R''CHONO → R'R''CHO· + NO(A)), которые далее подвергаются мономолекулярному расщеплению и бимолекулярному диспропорционированию: R'R''CHO·→

XUM

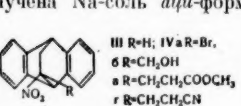
→R″· + R″CHO (Б); 2R′R″CHO·→ R′R″CHOH + + R′R″CO (В). Соотношение между р-циями Б и В зависит от условий опыта. Низкое давление или разбавление инертным газом более ускоряют р-цию Б, чем В. Расщепление происходит при атоме C, связанном с атомом O. Легкость расщепления уменьшается при переходе от больших алкильных групп к малым и затем к водороду. При пиролизе получается также смола, вероятно, вследствие разложения нитрозосоединений, образующихся при взаимодействии алкильных радикалов с NO. В продуктах пиролиза *н*-пропилнитрита, *н*-бутилнитрита и изобутилнитрита найден формальдегид, изопропилнитрита и *втор*-бутилнитрита — ацетальдегид. При пиролизе *трет*-бутилнитрита обнаружен ацетон. К. П.

64852. Нитрование в присутствии полифосфорной кислоты. Киспёрский, Клагер (Nitration in the presence of polyphosphoric acid. Kispersky J. P., Klager K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5433—5434 (англ.)

Нитрованием $RCH(COOC_2H_5)_2$ (**I**) смесью HNO_3 и полифосфорной к-ты (**II**) получены $RC(NO_2)(COOC_2H_5)_2$ (**III**). 0,14 моля **I** прибавляют по каплям 15—30 мин. к смеси 50 *г* 100%-ной HNO_3 и 80 *г* **II** при 60°, смесь перемешивают 1 час при 60° и выливают на лед (200 *г*), получают **III**. Приведены R, выход в %, т. кип. в °C, $n^{25}D$: $(CH_3)_2CH$, 60, 83—84/0,3 *мм*, 1,4337; *изо*-C_4H_9, 78, 88—89/0,5 *мм*, 1,4351; *н*-C_4H_9, 75, 93—94/0,5 *мм*, 1,4340; C_6H_{11} (цикло), 15, 110—120/5 μ, 1,4597; *н*-$C_{10}H_{21}$, 97, 120—130/14 μ, 1,4450. Е. Ц.

64853. Приготовление замещенных нитроолефинов. Клагер (The preparation of substituted nitroolefins. Klager Karl), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 5, 650—656 (англ.)

Предлагается метод приготовления замещ. нитроолефинов из нитроэтилена (**I**) следующим путем. При конденсации **I** с антраценом (**II**) по р-ции Дильса — Альдера образуется эндо-нитроэтиленантрацен (**III**), который в отличие от **I** содержит реакционноспособный атом водорода и способен к р-циям замещения с образованием соединений типа (**IV**). Так, при обработке **III** CH_3ONa получена Na-соль *аци*-формы **III**, бромирование которой привело к образованию *эндо*-(1-бром-1-нитроэтилен) - антрацена, (**IVa**), который при р-ции с CH_2O (Henry, Compt. rend, 1895, **120**, 1265) дает *эндо*-(1-нитро-1-метилолэтилен)-антрацен (**IVб**); ацетат последнего при 200° в вакууме дает 2-нитро-3-ацетоксипропен (**V**). Термич. расщепление **IVб** не дает 2-нитропропен-1-ола-3, но в зависимости от условий р-ции образуются **III** и CH_2O, либо **II**, CH_2O и полимер нитроэтилена. Из Na-соли *аци*-формы **III** и метилакрилата, а также акрилонитрила получены продукты присоединения: *эндо*-(1-нитро-1-(2′-карбометоксиэтил)-этилен)-антрацен (**IVв**) и *эндо*-(1-нитро-1-(2′-цианэтил)-этилен)-антрацен (**IVг**) соответственно. Последние, при перегонке в вакууме распадаются на метиловый эфир 4-нитро-4-пентеновой к-ты (**VI**) и 4-нитро-4-пентенонитрил (**VII**) соответственно, а также исходный **II**. При р-ции 1,1-динитроэтана с **VI** образуется метиловый эфир 4,6,6-тринитрогептановой к-ты (**VIII**), строение которого подтверждено образованием метилового эфира 4,6,6-тринитро-4-бромгептановой к-ты (**IX**). При конденсации Na-соли метилового эфира 4,4-динитромасляной к-ты с **VI** образуется диметиловый эфир 3,5,5-тринитрогептандикарбоновой-1,7 к-ты, который выделен в виде диметилового эфира 3-бром-3,5,5-тринитрогептандикарбоновой-1,7 к-ты (**X**). Смесь 1,8 *г* **II**, 5 *мл* *о*-дихлорбензола, 2 *мл* нитроэтилена нагревают 45 мин. до 145—150°. По охлаждении р-ритель выпаривают, остаток обрабатывают эфиром. Получен **III**, выход 1,8 *г*, т. пл. 113—114°. Р-р 1,25 *г* **III** в 25 *мл* CH_3OH кипятят 30 мин. с р-ром 0,28 *г* CH_3ONa в 10 *мл* CH_3OH. Выпаривают досуха, полученный сырой продукт с т. пл. 156° (разл.) растворяют в 25 *мл* воды и охлаждают до 0°. Добавляют бром до прекращения обесцвечивания его. Получен **IVa**, выход 1,05 *г*, т. пл. 128—129° (из гексана). Смесь 15 *г* **III**, 3,5 *г* CH_3ONa, 75 *мл* CH_3OH кипятят 1 час CH_3OH отгоняют, полученную Na-соль растворяют в 50 *мл* воды и добавляют 5,4 *г* 37%-ного р-ра CH_2O. Смесь оставляют на 4 часа, получают **IVб**, выход 7,0 *г*, т. пл. 157—158° (из изопропилового эф.). Na-соль *аци*-формы **III** (из 5 *г* **III**, 1,14 *г* CH_3ONa, 40 *мл* CH_3OH) растворяют в 25 *мл* воды и обрабатывают 5,16 *г* метилакрилата, размешивают 6 час., получают **IVв**, выход 3,4 *г*, т. пл. 154—155° (из изопропилового эф.). Смесь 5 *г* **III**, 1,14 *г* CH_3ONa, 35 *мл* CH_3OH кипятят 1 час и выпаривают. Остаток растворяют в 35 *мл* воды, добавляют 7,5 *мл* акрилонитрила, размешивают 6 час., получают **IVг**, выход сырого продукта 2,9 *г*, т. пл. 121—122° (из CH_3COOH и CH_3OH). 1 *г* **IVв** нагревают при 21 *мм* до 195—200°, перегоняют при 230—240°; получают 0,62 *г* кристаллов, которые растворяют в тетрагидрофуране, разбавляют CH_3OH. Выделено 0,37 *г* **VI**, т. пл. 214—215°. 0,8 *г* **IVг** нагревают до 195—200° при 28 *мм* и перегоняют, дистиллат растворяют в эфире и фильтруют. Экстракт выпаривают и перегоняют, получают **VII**, т. кип. 120° (т-ра бани)/5 *мм*, $n^{22}D$ 1,4735. Смесь 4,5 *г* **IVб** и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час, избыток $(CH_3CO)_2O$ удаляют, остаток растворяют в эфире, добавляют гексан, получают ацетат **IVб**, выход 4,2 *г*, т. пл. 103—105° (из CH_3OH). 1 *г* ацетата **IVб** нагревают при 28 *мм* до 200—220°, дистиллат перегоняют при 90—120° и 5 *мм*, получают **V**, выход 0,1 *г*. К р-ру 0,56 *г* CH_3ONa в 5 *мл* воды добавляют 1,2 *г* динитроэтана, охлаждают до 18°, добавляют (15 мин.) р-р 1,59 *г* **VI** в 5 *мл* CH_3OH, нагревают 2 часа при 40—45°, получают **VIII**, выход 1,7 *г*, т. пл. 56° (из абс. эф.). Р-р 0,3 *г* CH_3ONa в 10 *мл* CH_3OH добавляют к 1 *г* **VIII** и смесь кипятят 10 мин., р-р выпаривают, остаток растворяют в 25 *мл* воды, добавляют при 0° бром до прекращения обесцвечивания, получают **IX**, выход 1,0 *г*, т. пл. 78—79°. Р-р 2,14 *г* Na-соли метилового эфира 4,4-динитромасляной к-ты в 5 *мл* воды смешивают с р-ром 1,59 *г* **VI** в 5 *мл* CH_3OH, размешивают 2 часа при 20°, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат и отгоняют эфир. Остаток растворяют в 5 *мл* CH_3OH и добавляют р-р 0,6 *г* CH_3ONa в 5 *мл* CH_3OH. После кипячения 15 мин. CH_3OH отгоняют. Остаток растворяют в 25 *мл* воды и охлаждают до −5— 0°. К р-ру добавляют бром. Получают **X**, т. пл. 105° (из CH_3OH). Р. С.



64854. Действие азотноватой окиси на ундециленовую кислоту. Васильев С. Б., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 712—714

Ундециленовая к-та (**I**) присоединяет N_2O_4, образуя малостойкий маслообразный эфир $O = NOCH_2CH(NO_2)-(CH_2)_8COOH$ (**II**), который при гидролизе водой или щелочами, а также при стоянии превращается в нитрооксиундекановую к-ту (**III**), т. пл. 121,5—122°. При длительном нагревании с водой или окислении $KMnO_4$ **II** и **III** расщепляются с образованием себациновой к-ты (**IV**). Р-р 73 *г* **I** в 125 *мл* эфира насыщают N_2O_4 при 0°, фильтруют, р-ритель удаляют током CO_2, выход **II** 103 *г*. Аналогичный результат получают при действии на **I** жидкой N_2O_4. 5 *г* **II** нагревают с $(CH_3CO)_2O$, выделяют 0,4 *г* ацетата **III**, т. пл. 84,5—87°. К 200 *г* Sn прибавляют 33 *г* **III** и рассчитанное кол-во HCl (к-ты), нагревают при 100°, фильтруют, охлаждают и отделяют 23,2 *г* **IV**. Р-р после отделения **IV** обрабатывают H_2S, HgO, упаривают досуха и экстрагируют абс. спиртом смесь 3,6 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ (выпадает из холодного р-ра)

и 0,7 *г* HCl-соли оксиаминоундекановой к-ты, т. пл. 193—194,5°. И. М.

64855. **Приготовление β-аминоглутаровой и β-аминоадипиновой кислот. Фьюэр, Суортс** (The preparation of β-aminoglutaric acid and β-aminoadipic acid. Feuer Henry, Swarts William A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5427—5428 (англ.)

Синтезированы β-аминоглутаровая (I) и β-аминоадипиновая (II) к-ты. Р-р 15 *г* диэтилглютаконата в абс. спирте насыщают NH_3 (50—55°, 36 час.), NH_3 и спирт удаляют, остаток экстрагируют 200 *мл* эфира. При пропускании HCl (газа) выделяют хлоргидрат этилового эфира β-аминоглутаровой к-ты (III), выход 62%, т. пл. 83,5—84,5° (хлф.-эф.). III нагревают (100°, 2 часа) с 37%-ной HCl, р-р упаривают в вакууме, снова добавляют воду, выпаривают досуха и промывают горячим эфиром. Остаток растворяют в воде и при pH 3,5 выделяют I, выход 69%, т. пл. 295° (разл. из воды). NH_3 пропускают (75°, 24 часа) через смесь 210 *мл* 28%-ного NH_4OH и 21,2 *г* дицианогексена-3, NH_3 и воду удаляют, остаток кипятят с 200 *мл* 18%-ной HCl, осадок экстрагируют водой (2 × 100 *мл*); вытяжки соединяют с кислым р-ром и упаривают в вакууме, р-р остатка в 200 *мл* воды пропускают через Амберлит IR-4-B, упаривают. При растирании (25°) остатка в CH_3OH выделяют II, выход 62%, т. пл. 185—187° (разл.). А. З.

64856. **Реакция окиси триметилена с аминами. Серлс, Грегори** (The reaction of trimethylene oxide with amines. Searles D. Scott, Gregory Vance P.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 10, 2789—2790 (англ.)

Установлено, что взаимодействие окиси триметилена (I) с аминами при повышенной т-ре приводит к соответствующим 3-алкиламинопропанолам-1 $RCH_2CH_2CH_2OH$ (II). При наличии пространственных препятствий образование II затруднено. Показано, что р-ция I с диалкил- и диарилброммагнийамидами является общим методом получения II. 1-Пиперидиллитий с I также дает 3-(1-пиперидил)-пропанол-1 (III). Р-р 0,2 моля I, 0,4 моля $C_4H_9NH_2$ и 5 *мл* воды нагревают 18 час. при 150° в запаянной трубке и получают II (R = C_4H_9NH), выход 67,6%, т. кип. 106—108°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,4474; пикрат, т. пл. 66—67°; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 114—115°. Аналогично из 0,1 моля I, 0,1 моля пиперидина (IV) и 2,5 *мл* воды (145°, 15 час.) получают III, выход 60%, т. кип. 96—98°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4738; из 0,85 моля I и 250 *мл* 25%-ного водн. р-ра CH_3NH_2 (в автоклаве, 150°, 12 час.) — II (R = CH_3NH), выход 45%, т. кип. 54—58°/3 *мм*, 155—158°/741 *мм*, $n^{25}D$ 1,4370. Р-р 0,13 моля (*изо*-C_3H_7)$_2$NH в 50 *мл* эфира добавляют к *н*-C_4H_9MgBr (3,4 *г* Mg, 0,14 моля *н*-C_4H_9Br в 100 *мл* эфира), через 12 час. (~20°) добавляют р-р 0,012 моля I в 50 *мл* эфира, кипятят 1 час, добавляют 100 *мл* C_6H_6, отгоняют эфир, добавляют NH_4Cl, водн. слой экстрагируют эфиром и получают II [R = (*изо*-C_3H_7)$_2$N], выход 31%, т. кип. 85—87°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4447; ХГ, т. пл. 111,6—112° Аналогично получены следующие II (указаны R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, производные, т. пл. °С): $(C_2H_5)_2N$, 38,2, 62—64/11, 1,4425, иодметилат, 187; 4-морфолил, 20,6, 107/9, 1,4747, ХГ, 128,5—129,5, иодметилат, 135—135,5, пикрат, 135,5—136,5; C_6H_5NH, 57, 125—129/0,5, 1,5687, бензоатбензамид, 81,5—82; $C_6H_5(CH_3)N$, 52,9, 120—122/1, 1,5652, ХГ, 99,5—100,1, иодметилат, 129; $C_{17}H_{35}NH$, 34, т. пл. 65—66°. К р-ру бутиллития (из 6,9 *г* Li, 0,4 моля *н*-C_4H_9Br в 200 *мл* безводн. эфира) добавляют 0,4 моля IV (0°), через 1 час (~20°) добавляют 0,29 моля I в 50 *мл* эфира и получают III, выход 57%, т. кип. 90—91°/6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4760. Р. Ж.

64857. **Аминолиз дихлордиацетамида первичными и вторичными аминами. Баккес** (L'aminolyse de la dichlorodiacétamide par les amines primaires et secondaires. Backés Michel), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1414—1418 (франц.)

Дихлордиацетамид (I) реагирует на холоду с первичными аминами с образованием хлорацетамида (II) и хлоралкилацетамида: $(ClCH_2CO)_2NH + RNH_2 \rightarrow \rightarrow II + ClCH_2CONHR$. Вторичные амины первоначально также вызывают аминолиз I с образованием II и $ClCH_2CONR_2$ (III), затем II быстро реагирует с избытком вторичного амина, образуя $R_2NCH_2CONH_2$ и, наконец, III медленно реагирует с избытком амина, образуя $R_2NCH_2CONR_2$. Этот механизм установлен по продуктам, выделяемым в результате р-ции I с 1—5 молями диэтиламина (IV). Эквимолярную смесь хлорацетамида и $(ClCH_2CO)_2O$ выдерживают 1 час при 120—135°, охлаждают, промывают эфиром, выход I 65%, т. пл. 199,5° (из этилацетата). При взаимодействии I с NH_3 при т-рах от т-ры плавления твердого NH_3 до +80° приводит только к II. Р-р 1,8 *г* $C_2H_5NH_2$ в 5 *мл* C_6H_6 постепенно при <30° вносят в суспензию 5,1 *г* I в 10 *мл* C_6H_6, оставляют на 12 час. при 20°, II отфильтровывают, р-р упаривают, отделяют II и остаток II высаживают циклогексаном (т. пл. II 118°), маточный р-р при перегонке дает N-этилхлорацетамид, т. кип. 96,5°/13 *мм*, 103°/18 *мм*. Так же из 1,7 *г* I и 0,6 *г* *н*-$C_3H_7NH_2$ в эфире получают 0,6 *г* II и 1,1 *г* N-пропилхлорацетамида, т. кип. 114°/18 *мм*, 116,5° /21 *мм*; из 3,4 *г* I и 1,5 *г* *изо*-$C_4H_9NH_2$ получают 1,45 *г* II и 1,6 *г* N-изобутилхлорацетамида, т. кип. 117—118°/18 *мм*. При смешении на холоду 1,7 *г* I и 1 *г* циклогексиламина получают смесь, из которой C_6H_6 вымывают 1,5 *г* N-циклогексилхлорацетамида, т. пл. 105—106°, в остатке — 0,8 *г* II. С анилином (15 мин., 80°) I не реагирует. К р-ру 50 *г* IV в 100 *мл* C_6H_6 прибавляют по каплям при 35—60° 20 *г* I, промывают эфиром, остается $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$; от эфир. р-ра отгоняют при 110—130°/20 *мм* смесь N'-диэтилхлорацетамида (V) и N'-диэтиламида N-диэтиламиноуксусной к-ты (VI), остаток представляет N-диэтиламиноацетамид (VII), т. пл. 76° (из циклогексена), т. кип. 142—143°/14 *мм*; пикрат, т. пл. 160—161°. Из смеси V и VI разб. HCl вымывают VI, т. кип. 123°/17 *мм* (пикрат, т. пл. 122°), который выделяют, подщелачивая кислый р-р и отделяя остаточный VII от VI циклогексеном. V после отмывания VI и VII к-той перегоняют, т. кип. 115°/17 *мм*. В р-р 27,5 *г* пиперидина (VIII) в 20 *мл* C_6H_6 вносят постепенно 8,5 *г* I, оставляют на несколько часов, отфильтровывают 9,9 *г* хлоргидрата VIII, перегонкой маточного р-ра получают пиперидил-2-ацетамид-1, т. пл. 105—106°, т. кип. 164—165°/19 *мм*; пикрат, т. пл. 140—141° (легко гидролизуется при нагревании в водн. спирте с образованием пикрата VIII), и пиперидид пиперидил-2-уксусной к-ты, т. пл. 48—49°, т. кип. 172°/19 *мм*; пикрат, т. пл. 155,5°. И. К.

64858. **Разложение тетраалкиламмонийамидов и тетраэтиламмония в жидком аммиаке. Получение замещенного аммоний-амида. Джолли** (The decomposition of tetraalkylammonium amides and tetraethylammonium in liquid ammonia. The preparation of substituted ammonium amide. Jolly William L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 4958—4960 (англ.)

Разложение $(C_2H_5)_4N^+$ (I) в жидком NH_3 происходит по схеме: $(C_2H_5)_4N^+ + NH_2^- \rightarrow NH_3 + (C_2H_5)_3N + C_2H_4$. Показано, что часть C_2H_4 восстанавливается до C_2H_6 за счет H_2, который образуется по р-ции $e^- + NH_3 = NH_2^- + {}^1/_2\,H_2$. В присутствии иона $N(C_6H_5)_2$ (а также иона $NHC_6H_5^-$ ион I достаточно устойчив не только в виде р-ра $(C_2H_5)_4NN(C_6H_5)_2$ (II) в жидком NH_3, но и в виде твердой соли при ~20°. Р-ция между KNH_2 и $(C_2H_5)_4NBr$ (III) в жидком NH_3

ХИМ

приводит к образованию $(C_2H_5)_3N$ и C_2H_4. Аналогично из KNH_2, $(н\text{-}C_3H_7)_4NJ$ и $(н\text{-}C_4H_9)_4NJ$ образуются $(н\text{-}C_3H_7)_3N$ и $(н\text{-}C_4H_9)_3N$ соответственно. Для изучения разложения **I** к суспензии 11 *г* **III** в 100 *мл* жидкого NH_3 при —60° прибавляют 1,2 *г* Na, выдерживают 1 час при —36°, барботируя ток аргона, который проходит далее через H_2SO_4 и бромную воду. Р-ция начинается при —40°, ускоряется добавкой $Fe(NO_3)_3$, сопровождается обесцвечиванием бромной воды и образованием двух слоев (NH_4OH и $(C_2H_5)_3N$). Отходящие газы отмывают от NH_3 30%-ной H_2SO_4; оставшийся газ — C_2H_4, C_2H_6 и H_2 в соотношении (мол. %) 42,1; 56,8 и 1 соответственно. Анализ газов после промывки 2,4 *М* HCl дает соотношение тех же газов 62,6; 8 и 29,4 мол.%. Соотношение H:C в газах, полученных в этих опытах, составляет 2,58 и 2,53 соответственно (теоретич. соотношение 2,50). Промывка отходящих газов к-тами катализирует гидрирование C_2H_4. При разделении газов в вакууме (освобождение от H_2 и NH_3) и последующем анализе содержание в них C_2H_4 97,7% и C_2H_6 2,3%. Для приготовления **II** к 130 *мл* жидкого NH_3 прибавляют Na до появления неисчезающего синего окрашивания, затем прибавляют 0,19 *г* Na и 1,4 *г* $(C_6H_5)_2NH$. По окончании р-ции фильтруют в токе аргона через пористую пластинку, на которой находится 1,3 *г* **III**. Осадок на фильтре (**II**; 1 *г*) промывают NH_3 и хранят в атмосфере аргона. Для анализа гидролизуют навеску **II** 50 *мл* воды; кол-во $(C_2H_5)_4NOH$ определяют титрованием 0,1 н. HCl, а осадок $(C_6H_5)_2NH$ отфильтровывают и взвешивают. Разложение **II** в вакууме начинается при 75—80° и при 100° идет очень энергично. Образующиеся газы состоят на 98% из C_2H_4. С. С.

64859. Изучение местноанестезирующих веществ. Сложные эфиры замещенных карбаминовых кислот. Секера А., Грубы И., Якубец И., Краль Я., Врба Ч., Лебдушка Я., Сб. чехосл. хим. работ, 1953, **18**, № 6, 870—879 (рез. англ.)

Путем взаимодействия $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2ONa$ (**I**) с R_2NCOCl (**II**) получены эфиры дизамещ. карбаминовых к-т ф-лы $R_2NCOOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (**III**). Р-цией **I** с RNCO (**IV**) синтезированы монозамещ. $RHNCOOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (**V**). Действием $COCl_2$ на ароматич. и вторичные амины получены соответственно **IV** и **II**. Показано, что эффективность обезболивающего действия **III** и **V** зависит от характера заместителей R и не зависит от степени замещения. **III** и **V**, где R=алкил, неактивны; **III** и **V** с ароматич. заместителями активны. При поверхностной анестезии они не достигают эффективности кокаина, при инфильтрационной и проводниковой — более эффективны, чем прокаин. Приведены результаты фармакологич. испытания **III** и **V**. 0,6 моля сухого вторичного амина растворяют в 200 *мл* толуола и по частям прибавляют к 400 *мл* 50%-ного р-ра $COCl_2$ в C_6H_6, смесь кипятят 45—60 мин. до растворения осадка, получены **II** (приведены R, выход **II** в %, т. кип. в °C/*мм*): CH_3, 42, 46—48/5; C_2H_5, 64, 81—85/20; RR = —$(CH_2)_2$, —, 86, 96—98/7; RR = —$(CH_2)_2O(CH_2)_2$ —, 92, 108—111/9; C_6H_5, 83, т. пл. 84°. 0,3 моля ароматич. амина в 100 *мл* C_6H_6 смешивают с 300 *мл* 20%-ного р-ра $COCl_2$ в C_6H_6 - 300 *мл* 50%-ного $COCl_2$, кипятят до растворения осадка, при разгонке получены **IV** (приведены R, выход **IV** в %, т. кип в ° С/*мм*): циклогексил, 79, 55—63/17; C_6H_5, 73, 48—49/5; 2-$CH_3C_6H_4$, 48, 63—64/5; 3-$CH_3C_6H_4$, 69, 55—57/4; 4-$CH_3C_6H_4$, 57, 49—51/2; 3,4- $(CH_3)_2C_6H_3$, 71, 76—78/7; 2-$CH_3OC_6H_4$, 83, 94—96/7; 3-$CH_3OC_6H_4$, 92, 92—93/7; 4-$CH_3OC_6H_4$, 83, 98—100/9; 2-$C_2H_5OC_6H_4$, 83, 106—110/11; 3-$C_2H_5OC_6H_4$, 82, 107—109/6; 4-$C_2H_5OC_6H_4$, 84, 100—101/5; α-нафтил, 89, 130—131/4; β-нафтил, 61, т. пл. 56,5°. 0,2 моля **II** в 70 *мл* толуола в горячем состоянии вливают в **I** (из 0,46 *г* Na и 23,4 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$ (**VI**) в 150 *мл* толуола), смесь кипятят 1 час, отделяют NaCl, при разгонке получают **I** (приведены R, выход хлоргидрата **III** в %, т. кип. основания в °C/*мм*, т. пл. хлоргидрата в °C, р-ритель кристаллизации): CH_3, 62, 101—107/6, 113—114, толуол; C_2H_5, 62, 140—144/31, 110, толуол; RR = —$(CH_2)_5$ —, 50, 150—152/7, 120—121, толуол; RR = —$(CH_2)_2O(CH_2)_2$ —, 63, 150—154/8, 141, ацетон-толуол; C_6H_5, 70, —, 186, ацетон-бзл. К 0,2 моля **VI** в 150 *мл* сухого C_6H_6 прибавляют при нагревании 0,22 моля **IV** в 80 *мл* C_6H_6, смесь нагревают 40 мин. до умеренного кипения, осадок отфильтровывают, р-ром HCl в C_6H_6 осаждают хлоргидрат **V**. Получены **V** (приведены R, выход хлоргидрата **V** в %, т. пл. в °C, р-ритель кристаллизации): C_6H_{11}, 76, 171—172, ацетон-толуол; C_6H_5, 85, 146,5, ацетон-этилацетат; 2-$CH_3C_6H_4$, 84, 168,5, сп.-эф.; 3-$CH_3C_6H_4$, 86, 134,5, этилацетат-бзл.; 4-$CH_3C_6H_4$, 80, 186, сп.-этилацетат; 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 80, 161, сп.-эф.; 2-$CH_3OC_6H_4$, 74, 123—124, ацетон-бзл.; 3-$CH_3OC_6H_4$, 83, 126—127, толуол; 4-$CH_3OC_6H_4$ 75, 171,5, сп.-эф.; 2-$C_2H_5OC_6H_4$, 84, 141, ацетон-бзл.; 3-$C_2H_5OC_6H_4$, 91, 151, ацетон-толуол; 4-$C_2H_5OC_6H_4$, 77, 173, сп.-эф.; α-нафтил, основание, 65, 60,5, петр. эф., пикрат, выход 75%, т. пл. 134° (из этилацетата); β-нафтил, 86, 160, сп.-ацетон; основание, выход 65%, т. пл. 191,5° (из ацетона). 0,2 *г* Na обрабатывают р-ром 60 *г* **VI** в 150 *мл* толуола, затем добавляют 22,5 *г* этилуретана, нагревают 40 час. с одновременной отгонкой смеси спирт-толуол (15 *мл/час*), периодически добавляя толуол, выход **III** (R = C_2H_5) 24,7%, т. кип. 123—127°/4 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 159° (из сп. + толуол). Б. Ч.

64860. Реакция соединений Гриньяра с α,β-ненасыщенными сульфонами. I. Поттер (The reaction of Grignard reagents with α,β-unsaturated sulfones. I. Potter Howard), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5472—5474 (англ.)

α,β-Ненасыщенные сульфоны реагируют с RMgX (4,5-кратный избыток) в зависимости от степени замещения при β-углеродном атоме, или по типу 1,4-присоединения, или восстанавливаясь по SO_2-группе и превращаясь в смесь сульфидов. Стирил-*n*-толилсульфон (**I**) присоединяет C_6H_5MgBr по двойной связи и образует β,β-дифенилэтил-*n*-толилсульфон (**II**) (J. Amer. Chem. Soc. 1935, **57**, 1316), но при действии C_6H_5MgBr на β,β-дифенилвинил-*n*-толилсульфон (**III**) выделены фенил-*n*-толилсульфид (**IV**) и β,β-дифенилвинил-*n*-толилсульфид (**V**), идентифицированные путем окисления в фенил-*n*-толилсульфон (**VI**), т. пл. 123—125° (из CH_3OH), и в β,β-дифенилвинил-*n*-толилсульфоксид (**VII**), т. пл. 103° (из CH_3OH). Первичным продуктом расщепления **III** является, очевидно, **VII**, так как при действии на **VII** C_6H_5MgBr образуется такая же смесь **IV** и **V**, как при р-ции **III**. Другой предполагающийся промежуточный продукт — **VI** с C_6H_5MgBr не изменяется. α,β-Ненасыщ. сульфоны, в отличие от аналогичных непредельных кетонов, реагируют с C_6H_5Li совершенно так же, как с C_6H_5MgBr (выход **II** из **I** и C_6H_5Li 85%). **IV**, т. кип. 131—132°/5 *мм*, и **V**, т. пл. 84° (из ацетона-петр. эф.), получены также из фенацил-*n*-толилсульфида (т. кип. 182—184°/5 *мм*, т. пл. 46°) и C_6H_5MgBr (эфир. р-р, 0°). При р-ции 1 моля C_6H_5MgBr с 1 молем **III** (в кипящем C_6H_6) выделен только исходный **III**. К. Б.

64861. Расщепление 1-алкилциклобутилфенилкетонов амидом натрия. Хамлин, Бирмакер. (Sodium amide cleavage of 1-alkylcyclobutyl phenyl ketones. Hamlin K. E., Biermacher Ursula), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6376 (англ.)

При взаимодействии 1-метилциклобутилфенилкетона (**I**) и 1-этилциклобутилфенилкетона (**II**) с $NaNH_2$ образуются соответственно 1-метилциклобутилкарбоксамид (**III**) и 1-этилциклобутилкарбоксамид (**IV**). **I** полу-

чен действием CH_3J на Na-производное циклобутилфенилкетона (**V** кетон). 0,3 моля **V**, 0,3 моля $NaNH_2$ в толуоле и 0,6 моля CH_3J доводят до кипения и затем размешивают 22 часа при 20°. Выход **I** 79%, т. кип. 103°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5368. Аналогично (выдержка 7 час. при 75—80°) получен **II**, выход 34%, т. кип. 115—116°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5304. К 0,4 моля $NaNH_2$ в 200 *мл* сухого толуола добавляют 0,2 моля **I**, кипятят 5 час., выход **III** 50%, т. пл. 165° (из бзл.). Аналогично получен **IV**, выход 60%, т. пл. 136,5—137,5° (из толуола). В. А.

64862. Восстановительные превращения 3,4-дихлор-1,2,3,4-тетраметилциклобутена-1. Смирнов-Замков И. В., Костромина Н. А., Псковитина Г. А., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 1, 67—69

Взаимодействие 3,4-дихлор-1,2,3,4-тетраметилциклобутена-1 (**I**) с амальгамированными Zn-стружками в эфире приводит к димеру тетраметилциклобутадиена, т. пл. 161°, вероятно, обладающему строением 1,2,3,4,5,6,7,8-октаметилбицикло-[4,2,0]-октатриена-2,4,7. При взаимодействии **I** с $LiAlH_4$ получен 1,2,3,4-тетраметилциклобутен, выход 50%, т. кип. 105—106°, $n^{20}D$ 1,4195, d_4^{28} 0,7508, при гидрировании которого в присутствии Pt (из PtO_2) с расширением цикла образуется смесь стереоизомерных 1,2,3-триметилциклопентанов. **I** не изменяется при длительном взбалтывании с Cu и Ag в эфире. Д. К.

64863. Исследования в ряду циклитолов. XXI. О конфигурации оптически активных циклогексантетролов и триолов. О биохимическом окислении циклогексантетрола-1,4/2,3 (дигидрокондурит). Постернак, Ремон (Recherches dans la série des cyclitols. XXI. Sur la configuration de cyclohexanetétrols et-triols optiquement actifs. Sur l'oxydation biochimique du cyclohexane-tétrol-1, 4/2, 3 (dihydro-conduritol). Posternak Th., Reymond D.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 195—205 (франц.)

Изучено биохимич. окисление посредством *Acetobacter suboxydans* циклогексантетрола-1,4/2,3 (**I**) (дигидрокондурит, синтез см. сообщение XX, РЖХим, 1956, 50850. Обработка фенилгидразином в водн. CH_3COOH реакционной смеси после окисления **I** 0,5 моля O_2 на 1 моль субстрата приводит к единственному озазону (**II**), выход 47%, т. пл 202—204° (разл., из сп., быстрое нагревание), $[\alpha]_D^{21}$ $-230 \pm 5°$ (*c* 0,46, пиридин-сп., 1 : 1), УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ (в сп.) в $m\mu$ (lg ε) 260; 307; 387 (4,33; 4,08; 4,28). Каталитич. гидрирование (PtO_2) при pH 6,7 реакционной смеси после окисления **I** приводит к смеси (—)-циклогексантетрола-1,2,3/4 (**III**), т. пл. 159—160°, $[\alpha]_D^{20}$ $-33,2 \pm 1,0°$ (*c* 2,0, вода), тетрабензоат, т. пл. 139—140° (из сп.), $[\alpha]_D^{17}$ $-101,4 \pm 2,8°$ (*c* 0,71, хлф.), (+)-циклогексантетрола-1,2,4/3 (**IV**), т. пл. 138—139° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{20}$ $+38,8 \pm 3,3°$ (*c* 0,76, вода). **IV** не удалось выделить в чистом состоянии, поэтому он был смешан с (—)-формой и превращен в рацемат, т. пл. 139—141° (из сп.), тетрабензоат, т. пл. 138—139° (из сп.), и (—)-циклогексантетрола-1,3/2,4 (**V**), выделен в виде тетрабензоата, т. пл. 249—250° (из CH_3COOH), $[\alpha]_D^{17}$ $-27,4 \pm 0,8°$ (*c* 2,75, хлф). При восстановлении амальгамой Na выход **V** значительно выше. Строение **V** подтверждено встречным синтезом: (—)-вибурнит окислен посредством *Acetobacter suboxydans* (0,5 моля O_2 на 1 моль субстрата, 35°, фосфатный буфер с pH 6,0) и затем гидрирован над PtO_2 (водн. р-р 1 н. H_2SO_4), получено немного неочищ. дезоксисциллита (?), т. пл. 194—200° (из сп.), и **V**, т. пл. 146—148° (из сп.), $[\alpha]_D^{17}$ $-28,8 \pm 1,8°$ (*c* 1,11, вода). Образование **V** из **I** указывает на изменение ориентации двух соседних OH-групп, т. е. на промежуточную перегруппировку образующегося при окислении монокетона. Образование **III** — **V** при восстановлении продукта окисления **I** указывает, что продукт окисления — смесь кетонов. Хроматографией на бумаге (ватман № 1) продукта окисления **I** выделено два 2,3,4-триоксициклогексанона: α-(**VI**) и β-(**VII**) R_f для **VI** и **VII**: бутанол-CH_3COOH-вода, 4 : 1 : 5 (по объему) (нисходящий способ, 2 дня) 0,45; 0,31; 90—80%-ный водн. ацетон (восходящий способ, 4°, 8—12 час.) 0,57—0,74; 0,25—0,53; 80%-ный водн. спирт 0,74, 0,62; 80%-ный водн. диоксан 0,90; 0,78; 80%-ная CH_3COOH 0,85, 0,85; фенол, насыщ. водой 0,72; 0,72. Структура **VI** подтверждена каталитич. гидрированием (PtO_2) в нейтр. среде с образованием **III** и в кислой (на 25 *мл* р-ра **VI** 3 *мл* 10 н. H_2SO_4) с образованием (—)-циклогексантриола-1,2/3 (**VIII**), т. пл. 133—134° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{18}$ $-69,6 \pm 3,0°$ (*c* 0,675, вода), трибензоильное производное, т. пл. 141—142° (из CH_3COOH), $[\alpha]_D^{21}$ $-189 \pm 3°$ (*c* 0,80, хлф.). Структура **VII** подтверждена каталитич. гидрированием (PtO_2) в нейтр. среде с образованием **IV** и **V** и в кислой с образованием циклогексантриола-1,3/2, т. пл. 104—106° (из этилацетата-гексана), трибензоильное производное, т. пл. 138—139° (из метанола). Поскольку **VI** и **VII** образуют один и тот же озазон **II**, конфигурация их $C_{(3)}$- и $C_{(4)}$-атомов одинакова. Эти результаты подтверждают также конфигурацию, принятую для **III**, **IV**, **V** и **VIII**. В присутствии *Acetobacter suboxydans* **VI** почти полностью превращается в **VII**; в тех же условиях **VII** переходит в **VI** лишь частично. Соотношение **VI** и **VII** (определено хроматографией на бумаге и по УФ-спектру) при окислении **I** изменяется в зависимости от длительности контакта с *Acetobacter suboxydans* в пользу **VII**. Таким образом, первичным продуктом биохимич. окисления **I** является **VI**; **VII** образуется в результате обратимой энзиматич. р-ции изомеризации, сдвинутой в сторону **VII**. Изомеризация проходит, повидимому, через энол (**IX**). В отсутствие *Acetobacter suboxydans* **VI** не превращается в **VII**. Преимущественное образование **VI** при окислении **I** указывает, что микроорганизмы атакуют в первую очередь структуры типа (**X**). Л. Я.

64864. Исследования в ряду циклитолов. XXII. Конфигурация и биохимическое окисление цикландиолов-1,2. Постернак, Ремон, Фридли (Recherches dans la série des cyclitols. XXII. Configuration et oxydation biochimique de cyclane-diols-1,2. Posternak Th., Reymond D., Friedli H.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 205—212 (франц.)

Изучено биохимич. окисление посредством *Acetobacter suboxydans* (см. пред. реф.) циклопентан-(**I**), циклогексан-(**II**) и циклогептандиола-1,2 (**III**) *цис*- и *транс*-конфигурации. Синтетич. путем установлена конфигурация (+)-*транс*-**II** (**IIa**) и по аналогии оптически активных форм *транс*-**I** и *транс*-**III**. Биохимич. окисление *транс*-циклогексен-3-диола-1,2 (**IV**) проходит с различной скоростью для обоих антиподов (РЖХим, 1953, 4549): после поглощения 0,25 моля O_2 на 1 моль субстрата отделяют в виде фенилгидразона образующийся (—)-оксикетон, маточный р-р обрабатывают H_2SO_4 и подвергают непрерывной экстракции эфиром (24 часа), выделяют (+)-*транс*-циклогексен-3-диол-1,2 (**V**) (не

получен в кристаллич. виде), $[\alpha]_D^{20}$ + 76° (вода). Каталитич. гидрирование **V** над PtO_2 приводит к (+)-*транс*-**II** (содержит 21% рацемата), т. пл. 108—109° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{18}$ + 36,7 ± 4,4° (*c* 0,45, вода). При окислении **V** ($AgClO_3 + OsO_4$, 3 дня, при ~20°, водн. р-р, затем добавка OsO_4 и выдерживание еще 3 дня) образуется (—)-циклогексантетрол-1,2,4/3, пространственная конфигурация которого установлена ранее (см. пред. реф.), т. пл. 156—159° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{21}$ — 36,4 ± 3,4° (*c* 1,75, вода). Таким образом, для (+)-*транс*-**II** окончательно доказана структура **IIa**. Окисление **IV** 0,5 моля O_2 на 1 моль субстрата приводит, судя по УФ-спектру сырого продукта ($\lambda_{макс}$ 225 и 273 *mμ* (lg ε 3,8 и 2,4)), к циклогексенолону (**VI**). При биохимич. окислении *цис*-**II** (30°, 23 дня) получается (+)-2-оксициклогексанон (**VII**), выделенный в виде фенилгидразона, т. пл. 136—137° (из водн. метанола), $[\alpha]_D^{20}$ + 83,1 ± 1,4° (*c* 0,704, сп.). Восстановление **VII** (2,5%-ная амальгама Na, водн. р-р, добавка н. H_2SO_4) приводит к (+)-*транс*-**II**, т. пл 111—112° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{22}$ + 41,5 ± 3,7° (*c* 2,67, вода) и большому кол-ву *цис*-**II**, который выделен в виде продукта конденсации с ацетоном (HCl, 48 час., Na_2SO_4, 48 час.), т. кип. 65—70°/15 *мм*. Биохимич. окисление оптич. антиподов *транс*-**II** проходит также с различной скоростью, после поглощения 0,25 моля O_2 на 1 моль субстрата из реакционной смеси (после отделения (—)-2-оксициклогексанона, 31% рацемата) в виде фенилгидразона, т. пл. 130—131,5° (из водн. метанола), $[\alpha]_D^{20}$ — 56,7 ± 3,0° (*c* 0,66, сп.), выделен (+)-*транс*-**II** в форме 3,5-динитробензоата, т. пл. 160° (из хлф.-сп.), $[\alpha]_D^{22}$ + 83,6 ± 3,3° (*c* 0,61, хлф.). *Цис*-**I** и *транс*-**I** ведут себя при окислении посредством *Acetobacter suboxydans* аналогично *цис*- и *транс*-**II**. *Цис*-**I** дает (+)-циклопентанолон, выделенный в форме фенилгидразона, т. пл. 123—124° (из водн. метанола), $[\alpha]_D^{18}$ + 98,2 ± 3,6° (*c* 0,56, сп.). Окисление *транс*-**I** приводит к (—)-циклопентанолону (76% рацемата), фенилгидразон, т пл. 128—131°, $[\alpha]_D^{20}$ — 22,9 ± 1,2° (*c* 1,66, сп.), кристаллизацией выделен рацемич. фенилгидразон, т. пл. 144—145° (из водн. метанола); после отделения (—)-фенилгидразона из маточного р-ра выделен в виде 3,5-динитробензоата (+)-*транс*-**I**, т. пл. 196—198° (из хлф-сп.), $[\alpha]_D^{16}$ + 87,9 ± 3,5° (*c* 0,58, хлф.); по аналогии с (+)-*транс*-**II** (+)-*транс*-**I** приписана структура (**Ia**). При биохимич. окислении *цис*-**III** образуется (+)-циклогептанолон-1,2, выделенный в виде фенилгидразона, т. пл. 109—111° (из водн. метанола), $[\alpha]_D^{16}$ + 109,7 ± 2,0° (*c* 0,98, сп.). Из реакционной смеси после окисления *транс*-**III** (0,25 моля O_2 на 1 моль субстрата) выделены фенилгидразон (—)-циклогептанолона-1,2 (содержит 90—86% рацемата), т. пл. 115—121°, $[\alpha]_D^{17}$ — 7,6 ± 3,0° (*c* 0,66%, сп.), кристаллизацией получен чистый рацемат, т. пл. 121—123° (из водн. метанола), и (+)-*транс*-**III** (содержит 77—92% рацемич. формы), для которого по аналогии принята структура (**IIIa**). Таким образом при биохимич. окислении *транс*-**I** и *транс*-**III** (—)-формы имеют тенденцию к более быстрому окислению, чем (+)-формы, как и в случае *транс*-**II**. Л. Я.

64865. **Карбоциклические редуктоны. Дигидропирогаллол и дигидрогалловая кислота. Майер, Бахман, Краус** (Über carbocyclische Reduktone. Dihydropyrogallol und Dihydrogallussäure. Mayer Walter, Bachmann Rudolf, Kraus Friedrich), Chem. Ber., 1955, 88, № 3, 316—329 (нем.)

Каталитич. гидрированием галловой к-ты (**I**) в щел. среде получена циклогексен-3-диол-3,4-он-5-карбоновая-1 к-та (дигидрогалловая к-та) (**II**), которая является типичным редуктоном, подобно дигидропирогаллолу (**III**). Гидрированием **II** получена циклогексантриол-3,4,5-карбоновая-1 к-та (гексагидрогалловая к-та) (**IV**). **II** и **III** дегидрируются под действием кислорода с образованием соответственно циклогексантрион-3,4,5-карбоновой-1 к-ты (**V**) и циклогексан-триона-3,4,5-(**VI**). **V** легко изомеризуется в **I**, а **VI** — в пирогаллол (**VII**). При действии разб. щелочей **V** и **VI** дают соответственно α-окси-γ-карбоксиадипиновую к-ту (**VIII**) и α-оксиадипиновую к-ту (**IX**). **V** превращается окислением в α-кето-γ-карбоксиадипиновую к-ту (**X**), а **VI** — в α-кетоадипиновую к-ту (**XI**). Предложен механизм каталитич. гидрирования **I** и **III**. 100 *г* **I** + 350 *мл* воды + + 48 *г* NaOH гидрировали с 20 *г* скелетного Ni (20 час., 80—85°, 120—150 *ат*), выливали в 130 *мл* конц. HCl, осадок, выпавший после охлаждения ниже 0°, растворяли в 300 *мл* горячей воды, отделяли кристаллич. **I**, выход **II** 20—30%; моногидрат, т. пл. 192—193° (разл., из воды). **II** восстанавливает на холоду J_2, нейтр. и аммиачные р-ры $AgNO_3$ и реактив Тильмана, последний и в кислой среде при эквимолекулярном соотношении (отличие от **I**). Р-ция на ендиол (с $TiCl_3$) дает положительный результат. 0,9 *г* **II** в 20 *мл* воды нагревают с 2,5 *г* $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ в 50 *мл* воды, получают с отщеплением двух атомов H *бис*-фенилгидразон (**XII**), выход 1,3 *г*, т. пл. 221—222° (из ацетона). 2 *г* **XII** нагревают (140—150°, 3 часа) с 8 *г* $C_6H_5NHNH_2$, выливают в 50%-ный спирт, осадок нагревают с 40 *мл* воды, 10 *мл* 0,1 н. HCl и 10 *мл* спирта, выход *трис*-фенилгидразона 67%, т. пл. 234—235° (из диоксана-воды; 5 : 1). Нагреванием 1,9 *г* **II** с 3 *г* $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ в 20 *мл* воды получают анил, выход 1,5 *г*, т. пл. 217—218° (из CH_3OH-воды). Из 1,9 *г* **II** и CH_2N_2 в CH_3OH-эфире (2 часа) получен метиловый эфир 3-метоксициклогексен-3-ол-4-он-5-карбоновой-1 к-ты, т. пл. 110—111° (разл., из CH_3OH), устойчив лишь в атмосфере N_2. Из 3,8 *г* **II** действием 6 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии 4 н. NaOH получают 4-метиловый эфир **II**, выход 3,1 *г*, т. пл. 214—215° (из воды). 1,9 *г* **II** гидрируют 12 час. с 0,5 *г* Pt (из PtO_2) в CH_3OH, выход **IV** 1,2 *г*, т. пл. 198° (из воды). Из **IV** получены действием CH_2N_2 метиловый эфир **IV**, т. пл. 132—133° (из хлф.), действием $(CH_3CO)_2O$ — триацетильное производное **IV**, т. пл. 152—153° (из этилацетата-петр. эф.). Через р-р 10 *г* **II** в 250 *мл* воды пропускают сильную струю воздуха (10—12 час.), упаривают в вакууме при 35—40°, получают 6,45 *г* дигидрата **V**(**XIII**), т. пл. 138—141° (из водн. ацетона). **XIII** с $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ дает **XI**, а при действии H_2S восстанавливается в **II**. **XIII** под действием водн. CH_3COONa или глицина превращается в **I** и **VII**. При нагревании **XIII** с CH_3COOK в присутствии $(CH_3CO)_2O$ образуется триацетильное производное **VII**, т. пл. 162°. 5 *г* **XIII** выдерживают с 50 *мл* 2 н. NaOH (24 часа) без доступа воздуха, получают 4,2 *г* смеси двух рацемич. форм γ-лактона **VIII**. Перекристаллизацией из этилацетата выделяют 1,8 *г* рацемата с т. пл. 180—182°; к маточному р-ру добавляют C_6H_6, выпадает 1,4 *г* второго рацемата, т. пл. 147—148,5° (из этилацетата-бзл.). Действием CH_2N_2 из обоих рацематов получены диметиловые эфиры, т. пл. 51° (из эф.-петр. эф.) и соответственно т. кип. 175°/0,3 *мм* (т-ра бани), которые при кипячении со спиртовым NH_3 превращаются в триамиды, т. пл. 190° и т. пл. 163°. К 5 *г* **V** в воде добавляют водн. р-р 5,2 *г* $NaJO_5$, через 3 часа выделяют 3,5 *г* **X**, т. пл. 122° (из этилацетата-бзл.); семикарбазон, т. пл. 170° (из воды). **III** дает с $(CH_3)_2SO_4$ и щелочью 2-метиловый эфир **III**, выход

ХИМ

60%, т. пл. 111—112° (из бзл.), из которого действием CH_2N_2 в ацетоне получают 1,2-диметиловый эфир **III**, т. пл. 46—47° (из эф.-петр. эф.). Из 5 *г* **III** и 10 *г* C_6H_5-NH_2·HCl в 50 *мл* воды получают 3,5 *г* анила, т. пл. 123—124° (из водн. сп.). Из **III** аналогично **XIII** получают дигидрат **VI** (**XIV**), т. пл. 106°. Из **III** и Ag_2CO_3 образуется также **XIV**, при дальнейшем действии Ag_2-CO_3 образуется глутаровая к-та. Р-цией 1 *г* **III** с C_6H_5-N_2Cl (из 1 *г* $C_6H_5NH_2$·HCl) получен 1,1 *г* фенилгидразона **XI**, т. пл. 142—144° (из водн. сп.). 2 *г* **XIV** выдерживают (24 часа) с 25 *мл* 1,5 н. NaOH, получают 1,6 *г* **IX**, т. пл. 151°. К 2 *г* **XIV** в 10 *мл* воды добавляют водн. р-р 2,65 *г* $NaJO_5$, через 2 часа выделяют 1,38 *г* **XI**, т. пл. 126°. Гидрированием (40—60°, ~120 *ат*) 4-метилового эфира галловой к-ты и α-резорциновой к-ты над скелетным Ni в присутствии NaOH получены соответственно 4-метиловый эфир **II**, выход 66%, и дигидро-α-резорциновая к-та, выход 80—90%, т. пл. 183—184° (из воды), дает с $C_6H_5NH_2$ анил, выход 82%, т. пл. 226—227° (из CH_3OH), и 1,3-*бис*-фенилгидразон. А. Ф.

64866. Изучение действия пятихлористого фосфора на 1-метил- и *цис*- и *транс*-1-этил-2-хлорциклогексанолы. Мусрон, Жакье, Фонтен (Étude de l'action du pentachlorure de phosphore sur les méthyl-1 et éthyl-1-chloro-2 cyclohexanols *cis* et *trans*. Mousseron Max, Jacquier Robert, Fontaine André), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 6, 562—564 (франц.)

При действии PCl_5 на 1-алкил-2-хлорциклогексанолы (**I**) образуются главным образом производные хлорциклогексена. Из *цис*-(**Iа**) и *транс*-(**Iб**)-1-метил-2-хлорциклогексанолов и избытка PCl_5 в эфире (~20°) получена смесь 2-хлор-1-метилциклогексена (**II**) и 2-хлорметиленциклогексана (**III**), 50 : 50 в случае **Iа** и 35 : 65 в случае **Iб**. Действием на смесь диметиламина выделен неизмененный **II**, т. кип. 70°/20 *мм*, и 1-(N-диметиламинометил)-циклогексен-1 (аллильная перегруппировка). Тиомочевина не реагирует с **II**, с **III** образует продукт прямого замещения хлора без перегруппировки (пикрат, т. пл. 168—169°, стифнат, т. пл. 154—155°). Этиловые гомологи ведут себя отлично от метиловых, отчасти в связи с их стереоизомерией. При действии PCl_5 на *цис*-1-этил-2-хлорциклогексанол получена смесь трех компонентов (~1 : 1 : 1) : 2-хлорэтилиденциклогексана (пикрат тиурония, т. пл. 150—151°, при озонолизе превращается в 2-хлорциклогексанон; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 154°), 6-хлор-1-этилциклогексена (**V**) (пикрат, т. пл. 169—170°, стифнат, т. пл. 136—137°) и 2-хлор-1-этилциклогексена (**VI**). Диметиламин, не реагирующий с **VI**, действует на смесь хлорпроизводных аналогично тиомочевине; выделены: 2-(N-диметиламино)-этилиденциклогексан (пикрат, т. пл. 140°) и 6-(N-диметиламино)-1-этилциклогексен; перегруппировки, наблюдавшейся для метиловых гомологов, не происходит. *Транс*-1-этил-2-хлорциклогексанол дает с PCl_5 при тех же условиях смесь **V** и **VI** (~1 : 1); кроме того, выделен с выходом 12—15% 1-этилциклогексен-1-он-6 (динитрофенилгидразон, т. пл. 223—224°). 1-метилциклогексен-1-он-6 (2—3%) образуется и в случае **Iб**. В. С.

64867. О синтезе циклооктатетраена. Ушаков С. Н., Соломон О. Ф., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, № 4, 694—706

Изучено влияние различных факторов на выход и скорость образования циклооктатетраена (**I**) в процессе каталитич. полимеризации технич. ацетилена (**II**) под давлением. Р-цию проводили до достижения жидкой фазой значения n^{20} D 1,475—1,480 и прекращения падения давления. Продукты р-ции отфильтровывались от купрена (**III**) и разгонялись в токе N_2 в присутствии гидрохинона. После удаления р-рителя получают **I**, т. кип. 60,9°/46,5 *мм*. Из кубового остатка выделяют фракцию, т. кип. 96°/5 *мм*, и синюю жидкость, т. кип. 135°/5 *мм*. В качестве р-рителей применялись диоксан (**IV**), тетрагидрофуран (**V**), бензол (**VI**), тетралин (**VII**) и ацетон. Лучшие результаты как в отношении скорости р-ции, так и выхода **I** показал **IV**; **V** лучше, чем **VI**, **VI** лучше, чем **VII**. Исследованные в качестве катализаторов $CoCl_2$ и ацетилацетонат алюминия не проявили никакой каталитич. активности. Каталитич. активность ацетилацетона никеля (**VIII**), действующего гомогенно в среде **IV**, больше активности $Ni(CN)_2$, действующего гетерогенно. Активность катализатора при гетерогенном процессе уменьшается за счет купренизации и выделения сажи. Процесс купренизации интенсифицируется с увеличением кол-ва катализатора, а также при повышении т-ры до 90—100°. Резкий перегрев приводит к почти полному превращению **II** в **III**. Оптимальная т-ра р-ции лежит в пределах 82—87°. Добавка N_2 в **II** в качестве разбавителя сильно снижает скорость р-ции. Безопасное течение р-ции можно обеспечить, используя в качестве разбавителя пары р-рителя при точном соблюдении режима р-ции. В качестве водоотнимающих средств были изучены окись этилена (**IX**), CaC_2, силикагель и фталевый ангидрид. Последние два не оказали заметного влияния на течение процесса. Вопреки литературным данным введение **IX** или CaC_2 не только не необходимо, но приводит к снижению выхода **I** за счет купренизации. Без применения **IX** или CaC_2 удается получить более высокие выходы **I** при сравнительно небольшом уменьшении скорости р-ции. Присутствие воды полностью ингибирует р-цию. Применение невысушенных исходных материалов замедляет р-цию и приводит к уменьшению выхода **I**. Аналогично действуют примеси, загрязняющие катализатор, в случае, когда он не подвергался тщательной очистке. С увеличением давления, исследование велось при давлениях до 28 *ат*, выход **I** увеличивается. Увеличение давления втрое увеличивает скорость р-ции при гомогенном катализе в 3,5 раза, не вызывая уменьшения выхода **I**. В оптимальных условиях (85 ± 2°; постоянная подача **II** в автоклав при давлении 25—28 *ат*; загрузка 3,2 *г* **VIII** + 100 *г* **IV**) длительность р-ции 20 час., выход **I** 70%, т. кип. 60°/46,5 *мм*, т. пл. 6,5°, $n^{20}D$,5342, d_4^{20} 0,9200. Л. Н.

64868. Три-*трет*-бутоксиалюмогидрид лития — новый реагент для превращения хлорангидридов кислот в альдегиды. Браун, Мак-Фарлин (Lithium tri-*t*-butoxyaluminohydride—a new reagent for converting acid chlorides to aldehydes. Brown Herbert C., McFarlin Richard F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 252 (англ.)

Трет-C_4H_9OH или *трет*-$C_5H_{11}OH$ в отличие от CH_3OH, C_2H_5OH или $(CH_3)_2CHOH$ с $LiAlH_4$ реагируют с выделением только 3 молей H_2, с образованием, в частности, Li-(*трет*-$C_4H_9O)_3AlH$ (**I**). Последний устойчив, сублимируется при 360° в вакууме, растворим в тетрагидрофуране (**II**) или диметиловом эфире диэтиленгликоля (**III**), образуя при 25° 1,2 *M* и 1,3 *M* р-ры соответственно. **I** более мягкий восстановитель, чем $LiAlH_4$; так при 0° **I** восстанавливает альдегиды (АЛ), кетоны и хлорангидриды к-т (ХА), но не реагирует со сложными эфирами и нитрилами. **I** при низкой т-ре является удобным реагентом для восстановления ХА в АЛ. 0,81 моля сухого *трет*-C_4H_9OH прибавляют при перемешивании к 500 *мл* 0,5 *M* р-ра $LiAlH_4$ в эфире, декантируют, осадок **I** растворяют в 200 *мл* **III** и за 1 час приливают к 0,244 моля *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ в 100 *мл* **III** при ~—75°, поднимают т-ру до ~20° за 1 час, выливают на лед, из осадка извлекают спиртом *n*-$NO_2C_6H_4CHO$, выход 80%, т. пл. 104—105° (из водн. сп.). Можно также $LiAlH_4$ в **II** обработать 3 молями *трет*-C_4H_9OH и полученный р-р прибавить к ХА в **II** при —75°, выход АЛ

XUM

более низкий. Получены следующие АЛ (даны ацил ХА, выход АЛ в % в р-ре III): C_6H_5CO, 73 (выделен через бисульфитное производное (БП)); терефталоил, 85 (выделен осаждением водой); *n*-$CH_3C_6H_4CO$, 61 (определен по анализу (АН); *м*-ClC_4H_4CO, 63 (по АН); *o*-ClC_6H_4CO, 20 (выделен через БП); пивалоил, 44 (по АН) Е. Ф.

64869. Производные трифенилэтилена. II. Нагано (Triphenylethylene derivatives. II. Nagano Toyouki), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6680—6681 (англ.)

С целью испытания эстрогенной активности синтезирован 1-хлор-1,2,2-трифенилэтан (I) восстановлением 1,2,2-трифенилэтанона (II) $NaBH_4$ в 1,2,2-трифенилэтанол (III) и р-цией III с $SOCl_2$. II получен конденсацией дезилбромида с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$, выход 85%, т. пл. 136—138°. К 1 ммолю II в 30 *мл* CH_3OH при 30° прибавляют 1,3 ммоля $NaBH_4$ в 1 *мл* воды, через 30 мин. (~20°) упаривают до 15 *мл*, водой (50 *мл*) осаждают 0,27 *г* неочищ. III, т. пл. 88—89° (из 60%-ной CH_3COOH). К холодному р-ру 1 ммоля III в 0,15 *мл* пиридина прибавляют 1,3 ммоля $SOCl_2$, через ~16 час. (~20°) водой (10 *мл*) осаждают I, выход 72,4%, т. пл. 99—100° (из сп.) Если III кипятить 3 часа с PCl_3 в C_6H_6, то образуется трифенилэтилен, т. пл. 69—71°, который получен также нагреванием (2 часа) I с 10%-ным спирт. KOH. Восстановлением 1-*n*-анизил-1,2-дифенилэтанона, т. пл. 128—130° (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 55033), как в случае III, но с удвоенным кол-вом $NaBH_4$, получено 83,3% 1-*n*-анизил-2,2-дифенилэтанола (IV), т. пл. 160—161° (из бзл.); ацетат, т. пл. 121—123°. IV с 1 молем Br_2 в лед. CH_3COOH дает 1-*n*-анизил-2,2-дифенилбромэтилен, т. пл. 128—129° (из CH_3OH). Окислением 0,05 моля 4-метоксидезоксибензоина 0,067 моля SeO_2 в 15 *мл* пиридина (1 час, 100° и 2 часа, 120°) получают 96,7% 4-метоксибензила, т. пл. 64—65° (из бзл.+ петр. эф.). Перегруппировкой последнего синтезируют *n*-метоксибензиловую к-ту (V), выход 90%. 0,02 моля V, 0,066 моля $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 30 *мл* конц. HCl и 40 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 2 часа при 30° и 10 мин. при 70°, выливают в 400 *мл* воды, охлаждением выделяют 94,7% *n*-анизилфенилуксусной к-ты (VI), т. пл. 104—105° (из бзл. + петр. эф.). Аналогично, из бензиловой к-ты получают $(C_6H_5)_2CHCOOH$, выход 90%. Из 6 ммолей VI и 3,6 ммоля PCl_3 в 3 *мл* C_6H_6 (кипячение 3 часа) с последующей медленной кристаллизацией (2 месяца в рефрижераторе) хлорангидрида VI (VIa) из C_6H_6+ петр. эфир выделен ангидрид VI, повидимому, в результате отщепления HCl от VIa и присоединения следов воды к образующемуся замещ. кетену. Неочищ. VIa с конц. NH_3 образует амид VI, т. пл. 136—137° (из бзл.). Е. Ф.

64870. Синтез *n*-дивинилбензола. Езриелев И. М., Ларин Н. А., Неймарк О. М., Толстикова З. Д., Ж. общ. хим., 1956, 26, № 2, 589—591

Описан синтез *n*-дивинилбензола (I) измененным методом Беренда и Гермса (J. pr. Chem., 1906, 74, 123), исходя из хлорангидрида терефталевой к-ты (II), конденсированного с ацетоуксусным эфиром (III) в присутствии C_2H_5ONa в терефталилдинатрийдиацетоуксусный эфир (IV), превращенный разб. H_2SO_4 в терефталилдиацетоуксусный эфир (V); V гидролизован спирт. р-ром NH_3 в терефталилдиуксусный эфир (VI), превращенный нагреванием с 10%-ной H_2SO_4 в *n*-диацетилбензол (VII), который восстановлен изопропилатом Al в α,α-диокси-1,4-диэтилбензол, дегидратированный над Al_2O_3 в I. К 52 *г* III постепенно, при охлаждении, добавляют 18,4 *г* Na в 320 *мл* спирта, затем р-р 46,6 *г* II в 0,8 *л* спирта, оставляют на 18 час. при 0°, полученный IV смешивают с ледяной водой, постепенно приливают 5%-ный р-р H_2SO_4 и отделяют V, выход 70%, т. пл. 101—102° (из сп.). 40 *г* V и 0,2 *л* 10%-ного спирт. р-ра NH_3 нагревают 1 час при 60°, оставляют на 18 час. в холодильнике и отделяют VI, выход 65%, т. пл. 69—70° (из сп.). 15 *г* VI и 150 *мл* 10%-ного р-ра H_2SO_4 нагревают 7—8 час. при 101—102°, приливают 100—200 *мл* 3%-ного р-ра NaOH и получают VII, выход 74%, т. пл. 114—114,5°. 75 *г* VII восстанавливают изопропилатом Al (из 9 *г* Al и 0,3 *л* *изо*-C_3H_7OH), продукт (выход 70%) извлекают эфиром, не очищая, пропускают над Al_2O_3 при т-ре печи 280—300° и получают I, выход 22%, т. пл. 30°. Д. В.

64871. Конденсация 1,3-дихлорбутена-2 с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого цинка. Дургарян, Дангян *(1,3—դիքլորբութեն—2-ի կոնդենսացիան արոմատիկ ածխաջրածինների հետ՝ ցինկի քլորիդի ներկայությամբ: Դանղյան Մ. Տ., Դուրգարյան Ա. Հ.),* Науч. тр. Ереванск. ун-та, 1956, 53, 33—44 (арм.)

Конденсацией 1,3-дихлорбутена-2 (I) в присутствии безводн. $ZnCl_2$ с ароматич. углеводородами (бензол, толуол, *o*-, *м*- и *n*-ксилол, мезитилен, этилбензол, 1,3,5-триэтилбензол и нафталин) получены соответствующие $ArCH_2CH = CClCH_3$ (II). Взаимодействием (4 дня) I (262,5 *г*) с C_6H_6 (1,06 *л*) в присутствии 54,5 *г* $ZnCl_2$ получен IIa (Ar = C_6H_5), выход 55,77%, т. кип. 95—96°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5325, и ди-γ-хлоркротилбензол, выход 8,6%, т. кип. 145—150°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5467, d_4^{20} 1,106. Аналогично получены другие II приведены Ar, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20} (в скобках условия р-ции): $CH_3C_6H_5$, 78,8, 110—115/11, 1,5315, —, (90—100°, около суток); 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$ (IIб), 64,1, 115—119/10, 1,5360, 1,03, (90—100°); 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$ (IIв), 67,6, 121—122/12, 1,5336, 1,0279; 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$ (IIг), 57,2, 100—102/5, 1,5334, 1,0206; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, 63,4, 137—139/8, 1,5345, 1,018; $C_2H_5C_6H_5$, 63,7, 104—110/4, 1,5271, 1,0145; 2,4,6-$(C_2H_5)_3C_6H_2$, 55, 130—135/3, 1,5269, 0,9822 (110—120°); α-$C_{10}H_7$, 65,6, 128—140/3, 1,6109, —, (99—100°). Бромированием в эфире IIa—г получены соответствующие $ArCH_2CHBrCHCl(Br)CH_3$. Г. М.

64872. Синтез γ-фенилпропилового спирта. Миядзаки, Тэракава (γ-フエニルプロピルアルコールの合成. 宮崎道治, 寺川敏治), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 3, 310—311 (япон., рез. англ.)

$C_6H_5CH_2MgCl$ (из 7 *г* Mg, 31,6 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, в 50 *мл* эфира) обрабатывают при 4—5° 13 *г* $(CH_2)_2O$ в 30 *мл* эфира (12°), через ~12 час. разлагают 35%-ной H_2SO_4 при 0°, перегонкой эфирного слоя выделяют 13,5 *г* $C_6H_5(CH_2)_3OH$ (I), т. кип. 135—140°/27 *мм*. 14,8 *г* Na расплавляют в 60 *мл* толуола, добавляют по каплям смесь 140 *мл* толуола, 38 *г* $C_5H_{11}OH$ и 17,6 *г* $C_6H_5CH{=}{=}CHCOOC_2H_5$, нагревают до 140°, добавляют 20 *мл* водн. $C_5H_{11}OH$, затем 39 *мл* воды, толуольный слой промывают 10%-ной H_2SO_4 и водой, получают 120 *г* I, т. кип. 125—135/20 *мм*.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 3074. K. Kitsuta.

64873. Получение синтетических эстрогенов. VII. Новый синтез 1,1,2-три-*n*-анизил-2-хлорэтилена. Сисидо, Окано, Исида, Нодзаки (Preparation of the synthetic estrogens. VII. New syntheses of 1, 1, 2-tri-*p*-anisyl-2-chloroethylene. Sisido Keiiti, Okano Kôiti, Isida Taiiti, Nozaki Hitosi), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6580—6582 (англ.)

Осуществлен новый синтез 1,1,2-три-*n*-анизил-2-хлорэтилена (I) действием PCl_5 на метокси-α,α-ди-*n*-анизилацетофенон (II); при восстановлении II Na и спиртом получен 1,2,2-три-*n*-анизилэтанол (III), дегидратированный нагреванием с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 1,1,2-три-*n*-анизилэтилен (IV), синтезированный также р-цией α-хлор-*n*-метоксиацетофенона (V) с *n*-анизил-

магнийбромидом (**VI**) и дегидратацией образующегося 1,1,2-три-*n*-анизилэтанола (**VII**). **II** может быть получен окислением *n*-метоксиацетофенона (**VIII**) SeO_2 в *n*-анизилглиоксаль (**IX**) и конденсацией последнего с анизолом; получающийся таким образом **II** представляет собой некристаллизующееся масло и выходы **I** невелики. Если же конденсировать бромид *n*-метоксифенацилпиридиния (**X**) с *n*-нитрозодиметиланилином (**XI**) в присутствии NaOH и образующийся N,N-диметиламинофенил-α-*n*-анизоилнитрон (**XII**) гидролизовать в избытке анизола (**XIII**) 65%-ной H_2SO_4, образуется **IX**, из которого получается кристаллич. **II**, при работе с которым выход **I** повышается до 43%. α,α-Ди-*n*-анизилэтанол (**XIV**) не реагирует с PCl_5 в описанных для **II** условиях. К 0,39 моля **XIII**, 90 *мл* CH_3COOH и 43 *мл* конц. H_2SO_4 постепенно приливают 0,15 моля **IX** (получен восстановлением **VIII** SeO_2) в 50 *мл* CH_3COOH, размешивают 5 час. при 20° и получают **II**, выход 84%, т. кип. 299—301°/11 *мм*; или смесь 0,028 моля **X** в 14 *мл* воды и 0,031 моля **XI** в 140 *мл* спирта охлаждают до —4°, добавляют 28 *мл* 1 н. р-ра NaOH, разбавляют водой и получают **XII**, выход 74%, т. пл. 108—109° (из бзл). К смеси 0,02 моля **XII** и 0,19 моля, **XIII** приливают по каплям при охлаждении 32 *мл* 65%-ной H_2SO_4, размешивают 30 мин. при 20°, добавляют 15 *г* 98%-ной H_2SO_4 и через 4 часа отделяют **II**-выход 89%, т. пл. 82—83° (из лигр.). К р-ру 0,011 моля кристаллич. **II** в 50 *мл* толуола добавляют 0,012 моля PCl_5, смесь кипятят 5 час., отгоняют р-ритель и PCl_5, добавляют лед и извлекают бензолом **I**, выход 43%, т. пл. 113—114%° (из лигр.). К кипящему р-ру 0,015 моля кристаллич. **II** в 80 *мл* спирта добавляют сразу 7 *г* Na, горячий р-р выливают на лед и извлекают бензолом **III**, выход 45%, т. пл. 107—108° (из сп.). Смесь 0,0047 моля **III** и 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 80 *мл* толуола кипятят 2 часа и получают **IV**, выход 81%, т. пл. 97—98 (из CH_3COOH). К р-ру **VI** (из 0,2 моля *n*-броманизола, 0,2 моля Mg и 85 *мл* эф.) приливают по каплям по охлаждении р-р 0,051 моля **V** в 0,1 *л* C_6H_6, смесь кипятят 2 часа, приливают р-р 50 *г* NH_4Cl в 150 *мл* воды и из органич. слоя получают **VII**, т. пл. 130—131° (из сп.), который кипятят 2 часа с 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 0,1 *л* толуола и получают **VI**, выход 90%. Из 0,037 моля **XIII**, 15 *мл* CH_3COOH, 4,4 *мл* конц. H_2SO_4 и 0,014 моля моногидрата фенилглиоксаля и 20 *мл* CH_3COOH (см. **II**) получают **XIV**, выход 74%, т. пл. 91—92° (из CH_3COOH).

Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 32584 Д. В.

64874. Хлорметилирование некоторых эфиров *о*-крезола М и н д ж о я н, А р о с я н *(Օրտոկրեզոլի մի քանի եթերների քլորմեթիլացումը Մ ն ջ ո յ ա ն Ա. Լ., Հ ա ր ո ս յ ա ն Հ. Ա.),* Изв. АН АрмССР, сер. физ.-матем., естеств. и техн. н., 1955, 8, № 6, 29—35 (арм.; рез. русс.)

Изучена р-ция хлорметилирования *о*-$ROC_6H_4CH_3$ (**I**) действием CH_2O и HCl в C_6H_6, получены соответствующие 4-RO-3-$CH_3C_6H_3$—CH_2Cl (**II**). Показано, что в ряду **I** хлорметилирование затрудняется с увеличением алкильного радикала эфира. Действием конц. HCl (0—1°, 2 часа) на **I** (R = CH_3) в C_6H_6 с последующим насыщением смеси HCl (газом) и прибавлением CH_2O и конц. HCl (~20°, 4 часа) получен соответствующий **II** (R = CH_3), выход 75,5%, т. кип. 100—102°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5483, d_4^{20} 1,1291. Аналогично получены другие **II** (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_2H_5 73,9, 110—111/11, 1,5346, 1,0859; C_3H_7, 65,6, 120—121/11, 1,5259, 1,0652; *изо*-C_3H_7, 68, 115—116/11, 1,5228, 1,0561; CH_2-$CHCH_2$, 66,1, 116—118/11, 1,5450, 1,1028; C_4H_9, 65,8, 131—132/11, 1,5210, 1,0496; *изо*-C_5H_{11}, 67, 135—136/11, 1,5150, 1,0349. Все **II**, кроме **II** (R = CH_2=$CHCH_2$ и *изо*-C_5H_{11}), окислены $KMnO_4$ в щел. среде. Получены 4-метокси-, 4-этокси-, 4-пропокси-4-*изо*-пропокси- и 4-бутоксиизофталевые к-ты (приведены соответственно выход в % и т. пл. в °С): 55 58, 272—273; 50,5, 259—260; 50,53, 214—215; 48,50, 230—231; 45,48, 193—195. Г. М.

64875. Синтез производных диметилового эфира. I. Синтез бисфеноксиметиловых эфиров. К о х а м а (ヂメチルエーテル誘導體の合成. 第 1 報. Bisphenoxymethyl Ether 類の合成. 湖浜重實), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, 73, № 10, 1061—1063 (япон.; рез. англ.)

Реакцией ArOH с $(ClCH_2)_2O$ в присутствии пиридина или 2 н. NaOH синтезированы $(ArOCH_2)_2O$ (**I**) (приведены Ar, т. пл. в °С): C_6H_5, 80—80,5; 2-$NO_2C_6H_4$, 128—129; 3-$NO_2C_6H_4$, 122—123; 4-$NO_2C_6H_4$, 186—186,5, 2-CH_3-C_6H_4, 76—77; 4-$CH_3C_6H_4$, 83,5—84,5; 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 89,5—90,5; 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, 85. **I** испытаны против мышей. Лишь нитросоединения in vitro показали слабое действие. Е. Ф.

64876. Окисление кумола под давлением. Т а к а х а с и (キューメンの加壓酸化. 高橋敏郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 5, 363—364 (япон.)

60 *г* кумола (**I**), т. кип. 151—152°, окисляют O_2 в стальном автоклаве при 60—120° и 20—60 *am* в присутствии 180 *г* 1%-ного Na_2CO_3 и стеарата Na (эмульгатор, 0,1% от общего объема жидкости). Максим. выход гидроперекиси **I** 35—38% при 60—100° и 40—60 *am* или 42—43% при 20 *am*. Время, требующееся для получения максим. выхода при 100°, составляет ~3 и ~7 час. при 40—60 и 20 *am* соответственно. Стенки сосуда ускоряют окисление. Установлено образование также C_6H_5-$(CH_3)C = CH_2$ и $C_6H_5COCH_3$.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 15789. Katsuya Inouye.

64877. Синтез соединений типа α, β-диоксипропиофенона и превращение их в α-дикетоны. К р ю г е р (Über die Synthese von Verbindungen vom Typ des α,β-Dihydroxy-propiophenons und deren Umwandlung in α-Diketone. K r ü g e r K a r l H e i n z), Chem. Ber., 1956, 89, № 4, 1016—1019 (нем.)

Конденсацией CH_2O с *n*-$RC_6H_4COCH_2OH$ (**Iа—д**), здесь и далее R = H (а), CH_3O (б), Br (в), C_2H_5 (г), C_6H_5 (д), получены соответствующие *n*-RC_6H_4COCH-$(OH)CH_2OH$ (**IIа—д**), которые легко дегидратируются в *n*-$RC_6H_4COCOCH_3$ (**IIIа—д**). К смеси 0,025 моля **I** в 150 *мл* 66%-ного CH_3OH и 0,05 моля 40%-ного р-ра CH_2O в CH_3OH при 75° добавляют 0,25 *г* Pb $(OH)_2$, через 15—35 мин. добавляют 2 *мл* 2 н. H_2SO_4, быстро охлаждают, избыток H_2SO_4 удаляют $CaCO_3$, сгущают в вакууме, получают **II** (приведены **II**, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. в °С *бис*-*n*-нитробензоата); **IIа**, 68, 80,5—81 (из метилаля, затем бзл.+ циклогексан), 154; **IIб**, 47, 108 (из C_6H_5Cl), 169—170 (из сп.); **IIв** (выделяют разбавлением водой), выход 5,6 *г*, 155—157 (из бзл.+ +петр. эф.), 155; **IIг**, 53, 103 (из C_6H_5Cl+циклогексан). 155; **IIд** (конденсацию проводят с вдвое меньшими количествами **I** и CH_2O в 150 *мл* 90%-ного CH_3OH в присутствии 350 *мг* CaO, 75 мин., 55°) 62, 152 (из C_6H_5Cl), 171 (из C_6H_5Cl + сп.). Для получения **III**, после проведения конденсации **I** с CH_2O, отгоняют CH_3OH, добавляют 100 *мг* 10%-ной H_2SO_4, кипятят 1 час, **III** отгоняют с паром (приведены **III**, выход в %, т. кип. в °С/*мм* (или т. пл. в °С), т. пл. в °С *бис*-семикарбазона): **IIIа**, 62, 115—117/II, 228; **IIIб**, 54, (46), 235; **IIIв**, 60, (46), 251; **IIIг** (**IIг** дегидратируют нагреванием 2 часа в ксилоле с безводн. $C_2O_4H_2$), 54,5, 131/11, 250; **IIIд** (получен аналогично **IIIг**), 82, (54), 131. Конденсируют 0,2 моля **Iа** с 0,17 моля CH_2O, реакционную смесь гидрируют (скелетный Ni, 110 *am*, 20°), получают α-фенилглицерин выход 52%, т. пл. 98,5°; трибензоат, т. пл. 152°. Е. Ф.

64878. Изучение реакции Фриделя — Крафтса с производными дифенилового эфира. VI. Реакция моно-

хлордифенилового эфира с хлористым ацетилом. Кимото, Асаки, Киси (Diphenyl Ether 誘導體に於ける Friedel-Crafts 反應.第6報$_8$ Monochlorodipluyl ether と鹽化アセチルの反應. 木本正七郎, 淺木邦博, 貴志修三), 藥學雜誌, (Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 4, 358—360 (япон.; рез. англ.)

Установлено, что при конденсации CH_3COCl с 2-,3- или 4-хлордифениловыми эфирами (**Iа, б, в**) в присутствии $AlCl_3$ заместитель вступает в положение 4 с образованием 2-, 3-или 4-$ClC_6H_4COC_6H_4COCH_3$ (**IIа, б, в**). К 3 *г* **Iв** в 15 *мл* CS_2 прибавлют 1,26 *г* CH_3COCl в 3 *мл* CS_2, вносят 2,3 *г* $AlCl_3$ при 0°, через ~12 час. нагревают 4 часа при 30—50°, извлекают эфиром, перегонкой выделяют **IIв**, выход колич., т. кип. 165—171°/4 *мм*, т. пл. 63—65° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 193—194°. **IIв** получен также нагреванием (1 час, 180°, 1 час, 200°) 4 *г* *n*-ClC_6H_4Br, 3,4 *г* *n*-$KOC_6H_4COCH_3$ и 0,2 *г* Cu с последующим извлечением эфиром и перегонкой. Аналогично из 4 *г* **Iа**, 1,7 *г* CH_3COCl и 3 *г* $AlCl_3$ получают 3,5 *г* **IIа**, т. пл. 49—50°; семикарбазон, т. пл. 209° (из сп.). **IIа** синтезируют также следующим путем: 10 *г* 2-$NO_2C_6H_4$-$OC_6H_4COCH_3$-4 в 150 *мл* спирта восстанавливают 11 *г* Fe, 37 *г* воды и 0,73 *мл* CH_3COOH (8 час., ~100°), выход 2-$NH_2C_6H_4OC_6H_4COCH_3$-4 (**III**) 8 *г*, т. пл. 96—97; 4 *г* **III** диазотируют 1,3 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* конц. HCl и 20 *мл* воды при 0—5°, прибавляют диазораствор к CuCl (7,5 *г* $CuSO_4$, 2,5 *г* NaCl, 2,5 *г* $NaHSO_3$ и 1 *г* NaOH), извлекают эфиром **IIа**, промывают щелочью и водой, т. кип. 161—170°/3,5 *мм*. Аналогично из **Iб** получен **IIб**, т. кип. 170—172°/3,5 *мм*; семикарбазон, т. пл. 162—164°, а также диазометодом из 3-$NH_2C_6H_4OC_6H_4$-$COCH_3$-4 (т. пл. 93—94°), семикарбазон, т. пл. 164—165°. **IIб** при окислении $KMnO_4$ дает 3-$ClC_6H_4OC_6H_4$-COOH-4, т. пл. 134—136°. Нагревают 3 *г* 2,4-$ClBrC_6H_3CH_3$, 2,3 *г* C_6H_5OH, 1,2 *г* KOH и 0,5 *г* Cu (2 часа 180—200°, 1 час 220°), извлекают эфиром 2 *г* 3,4-Cl-$(CH_3)C_6H_3OC_6H_5$, т. кип. 164—169°/7 *мм*, который при окислении $KMnO_4$ дает 3,4-Cl$(HOOC)C_6H_3OC_6H_5$, т. пл. 160°. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 16000.

Chem. Abstrs, 1955, **39**, 5373. K. Kitsuta

64879. **Метилендезоксибензоины. Сообщение III. Действие брома на димер метилендезоксибензоина. Фиссельман, Мейзель** (Über Methylendesoxybenzoine, III. Mitteilung: Über die Einwirkung von Brom auf das dimere Methylendesoxybenzoin. Fiesselmann Hans, Meisel Fritz), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 657—670 (нем.)

При бромировании 2,5,6-трифенил-2-бензоил-2,3-дигидропирана (**I**) в органич. р-рителях рассчитанным кол-вом Br_2 образуется 5-бром-6-окси-2,5,6-трифенил-2-бензоилтетрагидропиран (**II**), превращающийся при нагревании с CH_3COOH в описанное ранее в-во (**III**), т. пл. 212°; диоксим, т. пл. 237° (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 54391). Строение **II** доказано образованием при его р-ции с р-ром $AgNO_3$ 5,6-диокси-2,5,6-трифенил-2-бензоилтетрагидропирана (**IV**), дающего диацетат (**IVа**) и окисляющегося CrO_3 в CH_3COOH в 4-бензоилокси-1,4,5-трифенилпентандион-1,5 (**V**), получающийся также при окислении **I**. При восстановлении **II** Zn-пылью в CH_3COOH в результате дебромирования и гидролиза образуется 4-окси-1,4-дифенил-1,4-дибензоилбутан (**VI**), полученный также гидролизом **I** спирт. р-ром HCl. При нагревании **II** с горячим р-ром NaOH в CH_3OH или с K_2CO_3 в ацетоне образуется 5,6-оксидо-2,5,6-трифенил-2-бензоилтетрагидропиран (**VII**), изомеризующийся при нагревании с CH_3COOH или с сухим ацетоном в присутствии K_2CO_3 в в-во, т. пл. 235°, являющееся, повидимому, пространственным изомером **VII**. **VII** гидролизуется горячей CH_3COOH, содержащей H_2SO_4, в **IV**, а **IV**, в свою очередь, при действии Br_2 в $CHCl_3$ превращается в **VII**. При бромировании **I** в сухом CH_2Cl_2 при —15° получено легко разлагающееся промежуточное в-во, превращающееся при нагревании в метилпроизводное **II** (**VIII**), образующийся также при р-ции **I** с N-бромсукцинимидом (**IX**) в CH_3OH; при взаимодействии **I** с **IX** в CH_3COOH получается **II**; в CCl_4 образуется 4-бром-2,5,6-трифенил-2-бензоил-2,3-дигидропиран (**X**). **VIII** и **X**, также как и **II**, при нагревании с CH_3COOH превращаются в **III**. При кратковременном нагревании **IV** в CH_3COOH в присутствии HBr получен 1,4-дифенил-1,4-дибензоилбутадиен-1,3 (**XI**), окисляющийся CrO_3 в р-ре $(CH_3CO)_2O$ в бензил, а при действии Br_2 в CH_3COOH, превращающийся в **III**. Предположено, что **III** является 1-(фенилбензоилметилен)-2-окси-3-бензоилинденом. Очевидно, что **XI** является общим промежуточным продуктом при образовании **III**, также и из **II**, **VIII** и **IX**. Предположенное строение **III** подтверждается образованием C_6H_5COOH и бензила при озонировании **III** и при его окислении CrO_3 в CH_3COOH. Предложен аналогичный механизм образования **III** из 1,4-дифенил-1,4-дибензоилбутиндиола-1,4 (см. Kleinfeller H., Eckert F., Chem. Ber., 1939, **72**, 249), включающий в качестве промежуточных продуктов 2,3-дибром-1,4-дифенил-1,4-дибензоилбутадиен-1,3 и 1-(фенилбензоилметилен)-2-бром-3-бензоилинден. К р-ру 0,02 моля **I** в 0,45 *л* CH_3COOH приливают по каплям 0,02 моля Br_2 в 20 *мл* CH_3COOH, р-р концентрируют и получают **II**, т. пл. 133 (из $(CH_3CO)_2O$ или ксилола); к охлаждаемому р-ру 0,03 моля **I** в 50 *мл* CCl_4 приливают по каплям 0,03 моля Br_2 в 10 *мл* CCl_4 и получают **II**, выход 42,5%; к р-ру 0,01 моля **I** в 50 *мл* CH_3COOH добавляют при 60° 0,01 моля **IX** и отделяют **II**, выход 90,3%. 1 *г* **II** кипятят с 20 *мл* CH_3COOH, отделяют осадок, т. пл. 243° (из $(CH_3CO)_2O$), фильтрат разбавляют водой и получают **III**, выход 37%, К 0,05 моля **II** в 0,1 *л* ацетона добавляют 0,05 моля $AgNO_3$ в 10 *мл* воды, р-р нагревают 30 мин. при 100°, осаждают избыток $AgNO_3$ р-ром KBr, фильтрат концентрируют и получают **IV**, т. пл. 219—220° (из ксилола); **IVа**, т. пл. 256° (из CH_3OH). К суспензии 0,005 моля **IV** в 0,1 *л* CH_3COOH постепенно приливают при 70° р-р 0,01 моля CrO_3 в 0,1 *л* CH_3COOH, размешивают 1 час, концентрируют до 50 *мл*, добавляют 0,2 *л* воды и отделяют **V**, выход 40%, т. пл. 116° (из CH_3OH). 1 *г* **II** в 0,15 *л* CH_3COOH нагревают 1 час с 2 *г* Zn-пыли и получают **VI**, выход 28,3%, т. пл. 246° (из диоксана). К р-ру 0,01 моля **II** в 0,5 *л* кипящего CH_3OH приливают 20 *мл* 10%-ного р-ра NaOH в CH_3OH, кипятят 1 час и получают **VII**, выход 74%, т. пл. 168° (из CH_3OH); 2 *г* **II** в 50 *мл* ацетона и 2 *г* K_2CO_3 кипятят 1 час и получают **VII**, выход 92%; к р-ру 1 *г* **IV** в 0,2 *л* $CHCl_3$ приливают по каплям 0,5 *г* Br_2 в 5 *мл* $CHCl_3$, смесь нагревают 0,5 часа, оставляют на несколько часов, отгоняют $CHCl_3$ и получают изомер **VII**, выход 88,5%, т. пл. 235°. К 0,01 моля **I** в 40 *мл* CH_2Cl_2 постепенно приливают при т-ре от —10° до —15° р-р 0,01 моля Br_2 в 10 *мл* CH_2Cl_2, отгоняют р-ритель при 20° и получают **VIII**, выход 60%, т. пл. 171° (из CH_3OH); к 0,01 моля **I** в 150 *мл* CH_3OH добавляют 0,01 моля **IX** и отделяют **VIII**, выход 96%. Смесь 0,01 моля **I**, 0,01 моля **IX** и 0,1 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$ в 30 *мл* CCl_4 кипятят, охлаждают до 50°, отделяют осадок, р-р концентрируют и получают **X**, выход 54%, т. пл. 170° (из CH_3COOH); 1 *г* **IV** в 60 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* 48%-ной HBr кипятят 0,5 часа, отгоняют ~40 *мл* CH_3COOH и отделяют **XI**, выход 59%, т. пл. 124—125° (из CH_3COOH); оксим, т. пл. 178° (из CH_3OH). К 0,0033 моля **XI** в 0,1 *л* $(CH_3CO)_2O$ добавляют (10 мин., 65°) 1,3 *г* CrO_3, смесь нагревают 1 час при 70°, 0,5 часа при 100°, разбавляют водой, продукт растворяют в C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3 и выделяют бензил, выход 64%, т. пл. 94°. Д. В.

64880. **Сопряжение двойной связи с ароматическим ядром. XXX. Реакции конденсации с хлориминами (не**

XUM

пользование оксимов в качестве исходных продуктов). Мадроньеро, Альварес, Лора-Тамайо (Conjugacion de un doble enlace con un nucleo aromatico. XXX. Reacciones de condensación con iminocloruros (empleo de oximas como compuestos precursores). Madroñero R., Alvarez E. F., Lora-Tamayo M.) An. Real. soc. española fís. y quim., 1955, **B51**, № 7—8, 465—468 (исп.; рез. англ.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение XXIX. РЖХим, 1956, 29021) показана возможность использования альдоксимов: ацетальдоксима (**I**), бензальдоксима (**II**), вератральдоксима (**III**), пиперональдоксима (**IV**) и цинамальдоксима (**V**) как источников хлориминов, используемых в качестве диенофилов в конденсации с диенами: изосафролом (**VI**) и метилизоэвгенолом (**VII**). Во всех случаях получены в соответствии с синтезом Дильса — Альдера аддукты — производные 3,4-дигидроизохинолина. К смеси 0,02 моля диена и 0,025 моля альдоксима прибавляют 20 *мл* толуола и 10 *мл* $POCl_3$, кипятят 1—2 часа, избыток $POCl_3$ разлагают ледяной водой, промывают эфиром, водн. слой подщелачивают и экстрагируют эфиром, из эфирной вытяжки током сухого HCl осаждают хлоргидрат аддукта, кристаллизуют из смеси абс. спирт + абс. эфир. Даны: диен, филодиен, конечный продукт, т. пл. в °C: **VI**, **I**, 1,3-диметил-6,7-метилендиокси-3,4-дигидроизохинолин, 220—221; **VI**, **II**, 1-фенил-3-метил-6,7-метилендиокси-3,4-дигидроизохинолин, 206—208 (разл.) (см. ссылку выше); **VI**, **III**, 1-(3′,4′-диметоксифенил)-3-метил-6,7-метилендиокси - 3,4 - дигидроизохинолин (**VIII**), 195—197; **VI**, **IV**, 1-(3′,4′-метилендиоксифенил)-3-метил-6,7-метилендиокси-3,4-дигидроизохинолин (**IX**), 187—188; **VII**, **V**, 1-стирил-3-метил-6,7-метилендиокси-3,4-дигидроизохинолин, 197—198; **VII**, **I**, 1,3 3-диметил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин 216—217; **VII**, **III**, 1-фенил-3-метил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин, 203—205; **VII**, **III**, 1-(3′,4′-диметоксифенил)-3-метил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин, 184—186; **VII**, **IV**, 3-метил-1-(3′,4′-метилендиоксифенил)-6,7-диметокси- 3,4-дигидроизохинолин (**X**) 190—191; **VII**, **V**, 3-метил-1-стирил-6,7 - диметокси - 3,4 - дигидроизохинолин, V, 194—195. Строение **VIII**, **IX** и **X** подтверждено ароматизацией до соответствующих известных изохинолинов.

Э. Г.

64881. Арилсульфоэфиры хиноноксимов. Бурмистров С. И., Титов Е. А., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 2, 223—228

Взаимодействием 1,4-бензохиноноксима (**I**) с $ArSO_2$-Cl в присутствии пиридина (**II**) получены $O{=}C_6H_4{=}$-$NOSO_2Ar$ (**III**). К смеси **I** и *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (по 0,06 моля) в 100 *мл* ацетона прибавляют постепенно 10 *мл* **II**, перемешивают еще 30 мин., прибавляют воду и отделяют **III** (Ar = *n*-$CH_3C_6H_4$), выход ~100%, т. пл. 134,5° (из водн. ацетона и сп.) (метод А). К р-ру 6,2 *г* **I** в 15 *мл* **II** прибавляют р-р 12,5 *г* *n*-$ClC_6H_4SO_2Cl$ в 25 *мл* **II**, после обычной обработки выделен **III** (Ar = = *n*-ClC_6H_4), т. пл. 138—139° (из сп.) (метод Б). Аналогично получены (указаны в-во, метод синтеза, т. пл. в °C; в скобках р-ритель): **III** (Ar = 2,5-$Cl_2C_6H_3$), Б, 131 (дихлорэтан); **III** (Ar = *м*-$NO_2C_6H_4$), А, 152,5 (ацетон, сп.); 2,5-толухинон-5-оксимбензолсульфонат, Б, 158 (бзл.); 2,5-толухинон-5-оксим-*n*-хлорбензолсульфонат, Б, 128 (сп.); 2,5-тимохинон-2-оксимбензолсульфонат, 79—80 (сп.); 2,5-тимохинон-2-оксим-*n*-хлорбензолсульфонат, 100 (сп.). Все полученные в-ва дают положительную индофенольную р-цию. Распределительной хроматографией на бумаге продуктов индофенольной р-ции показано, что при этом образуются индофенолы.

Я. К.

64882. Синтез 3,4-диметилбензонитрила. Тэракава, Оути, Дзэнно, Наканиси, Умйо (3,4-ジメチルベンゾニトリルの合成. 寺川敏治, 大内筆, 禪野久直, 中西和夫, 海尾澄則), 藥學雜誌), Якугаку-дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 3, 312—315 (япон.; рез. англ.)

3,4-$(CH_3)_2C_6H_3CN$ (**I**) получен бромированием *о*-ксилола с последующей р-цией 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3Br$ (**II**) с CuCN. Побочно образуется 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3CN$. 100 *г* смеси **II** и 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3Br$ (4 : 1), 61 *г* CuCN и 10—15 *г* **I** как катализатора кипятят 30 мин. при 120° и 2 часа при 240°, извлекают $C_6H_5CH_3$, перегоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из CH_3OH, получают **I**, выход 61,7%, т. кип. 123—128°/20 *мм*, т. пл. 65—66°. 1 *г* 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3COOH$ (**III**) кипятят 3 часа с 80 *мл* 5%-ного $KMnO_4$ и 3 *мл* 10%-ного NaOH, подкисляют H_2SO_4, добавляют Na_2SO_3, извлекают эфиром $C_6H_3(COOH)_3$-1,3,4, т. пл. 238° (разл.). Аналогично 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3COOH$ (**IV**) дает $C_6H_3(COOH)_3$-1,2,3, т. пл. 197°. Из маточного р-ра от **I** перегонкой выделяют 22 *г* масла (МС), т. кип. 104—110°/14 *мм*, которое кипятят 1 час с 110 *мл* 75%-ной H_2SO_4, выливают в воду, получают 2,1 *г* **III**, т. пл. 162°, и 1,2 *г* **IV**, т. пл. 142°. При кипячении 10 *г* МС 50 *мл* 10%-ного NaOH 6—8 час. и охлаждении получают 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3CONH_2$, т. пл. 156°.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 3078. K. Kitsuta.

64883. Оптически активные антагонисты ауксина. Mателль (Optically active auxin antagonists. Matell Magnus), Arkiv. kemi, 1956, **9**, № 2, 157—162 (англ.)

Рацемические α-(2,4,6-трихлорфенокси)-(**I**), т. пл. 113,5—115,5° (из бзн.)) и α-(2-изопропил-4-хлор-5-метилфенокси)-(**II**), т. пл. 102—104,5° (из 85%-ной HCOOH)-пропионовые к-ты разделены на (+)-(**а**) и (—)-(**б**) формы, обладающие свойствами антиауксинов, причем (—)-формы активнее (+)-форм. Соль (—)-β-фенилизопропиламина (**III**) и **Iа** образуют частичный рацемат, т. пл. 179°, с солью **III** и **Iб**. Определением изменения $[\alpha]^{25}$ *D* в различных р-рителях показано, что **IIа** принадлежит к D-серии. **Iа**, т. пл. 125—126° (из бзн.) получена разложением ее стрихниновой соли, очищ. кристаллизацией из разб. спирта. **Iб**, т. пл. 125—126° (из бзн., $[\alpha]D$ — 17,7°, выделена из маточного р-ра и очищена в виде соли с **III** кристаллизацией из водн. ацетона. **IIа**, т. пл. 83—84,7° (из 85%-ной HCOOH), выделена в виде соли с цинхонидином из водн. ацетона; **IIб**, т. пл. 83—84,5° (из 85%-ной HCOOH),— перекристаллизацией морфолиновой соли из водн. спирта. К р-ру 3,45 *г* Na в 120 *мл* спирта добавляют 0,15 моля 4-хлортимола и 0,15 моля этилового эфира α-бромпропионовой к-ты, кипятят 2 часа, приливают 200 *мл* 2 н. р-ра NaOH, кипятят 1 час, отгоняют спирт, остаток подкисляют разб. HCl и получают **II**, выход 18 *г*. Приведены $[\alpha]^{25}$ *D* **IIа** и α-(2,4-дихлорфенокси)-пропионовой к-ты в ацетоне, спирте, $CHCl_3$, воде и C_6H_6.

Д. В.

64884. Количественное изучение реакции восстановления алюмогидридом лития. Восстановление бутенолидов. Рамирес, Рубин (Quantitative studies with lithium aluminum hydride. The Reduction of butenolides. Ramirez Fausto, Rubin Mordecai B.) J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 3768—3774 (англ.)

Изучено действие $LiAlH_4$ на α-метил-γ-фенил-$\Delta^{\alpha\beta}$-бутенолид (**I**) и α-метил-γ-фенил-$\Delta^{\beta,\gamma}$-бутенолид (**II**), синтезированные из β-бензоил-α-метилпропионовой к-ты (**III**). При действии $LiAlH_4$ на **I** получены: β-(оксиметил)-бутирофенон (**IV**), 2-метил-4-фенилбутандиол-1,4 (**V**) и *цис*-2-метил-4-фенилбутен-2-диол-1,4 (**VI**). Из продуктов восстановления **II** выделены **IV** и **V**. Авторы считают, что образование из **I** и **II** общих продуктов р-ции **IV** и **V** предполагает образование общего аниона *A*, через

ХИМ

который протекает взаимное превращение **I** и **II**. Восстановление **I** может проходить либо непосредственно, либо через *A* Показано, что литийалюминиевый комплекс, при гидролизе которого образуется **IV**, восстанавливается избытком $LiAlH_4$ труднее других комплексов, что ведет к накоплению **IV** в продуктах р-ции. Изменение времени р-ции мало сказывается на кол-ве образовавшегося **IV**, которое бывает максим. при 0,5 моля $LiAlH_4$ на 1 моль бутенолида. Р-р 65 *г* KCN в 100 *мл* воды прибавлен к р-ру 64 *г* кротонофенона в 450 *мл* спирта и 29 *мл* CH_3COOH при 55°, спирт отогнан, остаток нагрет 3 часа с р-ром 90 *г* NaOH, через 12 час. подкислением 150 *мл* конц. HCl выделена **III**, выход 60 *г*, т. пл. 140—141° (из хлф. + + CCl_4), 2,4-динитрофенилгидразон (ДНГ), т. пл. 130—131° (из CH_3OH + этилацетат). Смесь 10 *г* **III**, 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 40 *мл* CH_3COOH и 10 капель конц. H_2SO_4 оставлена при ~18° на 24 часа, выход **I** 34%, т. пл. 226—227° (из хлф. + CCl_4). Нагреванием 0,1 *г* **I** с 10%-ным KOH получено 0,07 *г* **III**. Нагреванием (3 часа, 100°) 10 *г* **III** и 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с последующим прибавлением к охлажд. смеси р-ра Na_2CO_3 получен **II**, выход 77%, т. пл. 84—86° (из эф.) **IV** (с примесью изовалерофенона) получен при стоянии (5 часов, 18°) 4 *г* **II** с 1,5 *г* $LiAlH_4$ в 125 *мл* эфира, выход 43%, т. кип. 78° (т-ра бани)/0,0002 *мм*. **IV**, т. пл. 126—127° (из CH_3OH); 3,5-динитробензоат (ДНБ) **IV**, т. пл. 86—87° (из сп.). Кипячением 2,5 часа 4 *г* **III** с 3 *г* $LiAlH_4$ в 125 *мл* эфира получено 1,9 *г* **V**, т. пл. 75—76° (из CCl_4), *бис*-ДНБ, т. пл. 165,6—167,4° (из хлф. + CCl_4). При окислении 100 *мг* **V** CrO_3 в пиридине выделено 30 *мг* **III**. Действием 250 *мл* 0,134 *M* р-ра $LiAlH_4$ в эфире на 4,9 *г* **I** получено 3,1 *г* **VI**, т. пл. 148,8—149,9° (из этилацетата + гексан); моно-ДНБ **VI**, т. пл. 162,9—163,4° (из хлф. + CH_3OH). При стоянии (24 часа, 18°) 240 *мг* **VI** с 720 *мг* CrO_3 в 10,2 *мл* пиридина получено 95 *мг* **I**. Кипячением 2 часа 200 *мл* 0,11 *M* $LiAlH_4$ с 1,5 *г* *транс*-β-бензоил-α-метилакриловой к-ты получен с выходом 20% *транс*-2-метил-4-фенилбутен-2-диол-1,4, т. пл. 114—115,8° (из хлф. + CCl_4). Так же из 5 *г* β-бензоил-α-метилпропионовой к-ты и 3 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл* эфира получен 2-метилен-4-фенилбутандиол-1,4, выход 9%, т. пл. 97,2—97,6° (из CCl_4). Действием 1,3 *г* $LiAlH_4$ на 1,7 *г* *цис*-β-бензоил-α-метакриловой к-ты в 200 *мл* эфира получено 0,07 *г* **VI**. Взаимодействием β-бензоилпропионовой к-ты со смесью $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH (1 : 1) с примесью конц. H_2SO_4 синтезирован γ-фенил-$\Delta^{\beta,\gamma}$-бутенолид (**VII**), т. пл. 89—90° (из лигр.). Во всех опытах по гидрированию **I** и **II** $LiAlH_4$ непрореагировавшее вещество возращается в виде **I**, так как алюминат лития быстро изомеризует **II** в **I**. Приведены УФ- и ИК-спектры **II**, **IV**, ДНГ **III** и **IV**, **VII**, ИК-спектры **I**, **V**, ДНБ **IV** и **VI**. А. З.

64885. **Синтез β-(4-окси-2-метилфенокси)-молочной кислоты — метаболита мефенезина.** **Людвиг, Лутс, Уэст** (Synthesis of β-(4-hydroxy-2-methylphenoxy)-lactic acid, a metabolite of mephenesin. Ludwig B. J., Luts H., West W. A.), J. Amer. Chem. Soc. 1955, **77**, №21, 5751—5753 (англ.)

Описан синтез β-(4-окси-2-метилфенокси)-молочной к-ты (**I**) хромогенич. метаболита мефенезина (3-*о*-толилоксипропандиола-1,2). В 2,5-$(HO)_2C_6H_3CH_3$ (**II**) HO-группа в положении 5 защищена превращением **II** в (4-окси-3-метилфенил)-тетрагидропираниловый-2′ эфир (**III**). Последний р-цией с $ClCH_2CHOHCOOH$ (**IV**) и последующим гидролизом переведен в **I**, идентичную выделенной из человеческой мочи (Riley, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5712). Строение **III**, а следовательно и **I**, подтверждено бензилированием **III** ($C_6H_5CH_2Cl$, водн. NaOH) и гидролизом продукта р-ции до известного 2-бензилокси-5-окситолуола, т. пл. 69,5—70,5° (из лигр.). При попытке синтезировать **I** непосредственно р-цией **II** с **IV** в присутствии NaOH получена смесь **I** и β-(4-окси-3-метилфенокси)-молочной к-ты (**V**) с преобладанием **V**. **I** и **V** имеют одинаковые $\lambda_{макс}$ и $\lambda_{мин}$ в УФ-спектрах, одинаково ведут себя по отношению к хроматографич. разделению и цветной р-ции по Эрлиху. 0,2 моля дигидропирана (**VI**) прибавляют при перемешивании и охлаждении (25—30°) к 0,1 моля **II** в 100 *мл* диоксана +2 капли конц. HCl, оставляют на 3 часа (т-ра поднимается до 60°), добавляют эфир, извлекают 10%-ным NaOH, водн. р-р нейтрализуют CO_2, разбавляют водой, извлекают CCl_4, р-р в CCl_4 концентрируют в вакууме, получают **III**, выход неочищ. 26%, т. пл. 90—91,5° (из эф. + лигр. в присутствии **VI**). 0,02 моля **III** в 12 *г* 10%-ного NaOH и 0,01 моля **IV** кипятят 3 часа, насыщают CO_2, извлекают эфиром, водн. р-р подкисляют HCl, насыщают Na_2SO_4, извлекают эфиром **I**, выход 11%, т. пл. 168—169° (из бзл. + эф., затем нитропропана). 0,2 моля **II** в р-ре 8 *г* NaOH в 100 *мл* воды, 0,1 моля **IV** кипятят 2 часа, насыщают CO_2, эфиром извлекают 19,5 *г* **II** водн.- р-р упаривают в вакууме, подкисляют, извлекают эфиром смесь **II** и **VII**, удаляют возгонкой в вакууме выход неочищ. **V** 20%, т. пл. 121—122° (из нитропропана). Е. Ч.

64886. **Реакция этилового эфира ацетилбензоилуксусной кислоты и его A-метилового эфира с анилином.** **Серратоса** (Reacción del etilester acetilbenzoilacetico y su A-metileter con la anilina. Serratosa Fèlix), An. Real. soc. españ**o**la fís. y quim., 1955, **B51**, № 11, 619—622 (исп.; рез. англ.)

Этиловый эфир ацетилбензоилуксусной к-ты (**I**) реагирует с анилином (**II**) в присутствии хлоргидрата **II** (**III**) при 100° (1 час) или ~20° 24 часа) с образованием помимо бензанилида (**IV**) этилового эфира α-бензоил-β-анилинокротоновой к-ты (**V**), строение которого подтверждено: 1) синтезом из этилового эфира α-бензоил-β-метоксикротоновой кислоты (**VI**) и **II** при комнатной температуре; 2) образованием дифенилмочевины и $C_6H_5COCH{=}C(NHC_6H_5)CH_3$ при кипячении (5 час.) **VI** с **II**. В отсутствие **III** **I** реагирует с **II** при обычной т-ре (24 часа), образуя $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$, ацетанилид, немного **IV** и 1,3-дифенилпиразолона-5, аналогичные продукты образуются при ведении р-ции между **I** и **II**. **V** циклизуется в кипящем дифениловом эфире с образованием 4-окси-2-метил-3-бензоилхинолина (**VII**).) Смесь 2,48 *г* **VI**, 0,92 *г* **II** оставляют на 24 часа при ~20°, получают **V**, выход колич., т. пл. 61,5° (из петр. эф.). 1,15 *г* **V** кипятят 30 мин. в 10 *мл* дифенилового эфира, получают 0,9 *г* **VII**, т. пл. 289° (из сп.); O-метиловой эфир т. пл. 218° (из CH_3OH). Э. Г.

64887. **Получение натриевой соли фенилглицидной кислоты.** **Колонж, Ле-Сек, Маре** (Préparation du phénylglycidate de sodium (note de laboratorire). Colonge Jean, Le Sech Elie, Marey Robert), Bull. Soc. chim. France 1956, № 5, 813—814 (франц.)

Натриевая соль фенилглицидной к-ты (**I**) получена по схеме: $C_6H_5CH = CHCHO$ (**II**) + 2NaOBr + NaOH → **I** + 2NaBr + H_2O. Для р-ции берут р-р NaOCl и точное кол-во NaBr; необходим небольшой избыток NaOBr; присутствие в щел. среде акцептора кислорода (напр., **II**) сдвигает равновесие NaOCl + NaBr ⇄ NaOBr + NaCl в сторону образования NaOBr, отдающему кислород легче, чем NaOCl. К 15 *г* NaBr в 40 *мл* воды добавляют 490 *мл* 0,915 *M* NaOCl, 9,5 *г* NaOH, охлаждают до 17°, постепенно при размешивании вносят 24 *г* **II** (<50°), перемешивают еще до установления 17°, оставляют на 12 час., получают **I**, выход 74%. Добавляя смесь 825 *мл* 1,91 *M* NaOCl, 1107 *мл* воды, 235 *г* р-ра NaBr (76,5 *г* NaBr) и 90 *г* 33%-ного NaOH

к 100 *г* **II** (20—30 мин., $<40°$), и дальше обрабатывая как в предыдущем опыте, получают **I** с выходом 80%. А. К.

64888. Новый метод получения надбензойной кислоты. **Кергомар, Бигу** (Une nouvelle préparation de l'acide perbenzoïque. Kergomard A., Bigou J., m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 486—487 (франц.)

Разработан новый метод получения C_6H_5COOOH (I) взаимодействием H_2O_2 или Na_2O_2 с хлористым бензоилом (II). К охлажд. от —5 до —10° смеси конц. р-ра 1,6 моля NaOH, 135 *мл* воды и 0,3 *мл* спирта постепенно приливают 88 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2, поддерживая т-ру $<10°$, или к холодному ($<10°$) р-ру 0,77 моля Na_2O_2 в 350 *мл* воды приливают 0,3 *л* спирта, добавляют по каплям при 3—5° 0,5 моля **II**, р-р нейтрализуют по метилоранжу 10%-ной H_2SO_4, отделяют перекись бензоила и извлекают $CHCl_3$ **I**, выход 55,5—57 *г*. Д. В.

64889. Получение некоторых 4-пропоксифенилалкилкетонов. **Ханниг** (Zur Darstellung einiger 4-Propoxyphenyl-alkylketone. Hannig Egon), Arch. Pharmazie, 1955, 288/60, № 11—12, 560—563 (нем.)

Получены 4-пропоксифенилалкилкетоны 4-$C_3H_7OC_6H_4COR$ (I), являющиеся исходными в-вами для синтеза α-алкилзамещ. 4-пропокси-β-пиперидилпропиофенона (фаликаин). **I** ($R = C_2H_5$) и **I** ($R = н\text{-}C_3H_7$) р-цией Манниха превращены в 4-пропокси-α-метил- и 4-пропокси-α-этил-β-пиперидилпропиофеноны (**II**, **III**). 1 моль $н\text{-}C_3H_7OC_6H_5$ (т. кип 188—192°) кипятят 30 мин. с соответствующими RCOCl (50%-ный избыток) в присутствии 0,05 моля безводн. $ZnCl_2$ до прекращения выделения HCl, разлагают ледяной водой, **I** перегоняют в вакууме (указаны R, выход в %, т. кип./*мм* в °C, т. пл. в °C, т. пл. в °C оксима): C_2H_5, 57, 193/40, 28—29, 86; $н\text{-}C_3H_7$, 66, 213—215/60, 30—31, 61; $н\text{-}C_4H_9$, 44,5, 193—198/15, 20—21, 58; $н\text{-}C_6H_{13}$, 30,6, 217—221/15, 31—32, 53,5. Строение **I** подтверждено омылением (20%-ная HNO_3, кипячение 10 час.) до 4-$C_3H_7OC_6H_4COOH$, т. пл. 142—143° (из водн. сп.) К горячему р-ру 24,3 *г* хлоргидрата (ХГ) пиперидина добавляют за 30 мин. 10 *г* параформа и 38,5 *г* **I** ($R = C_2H_5$), кипятят 1 час, добавляют 6 *г* параформа и нагревают 2 часа, отгоняют спирт в вакууме, получают ХГ **II**, выход 10,8%, т пл. 161—162° (из сп. + эф.). Аналогично из **I** ($R = н\text{-}C_3H_7$) получен ХГ **III**, выход 13%, т. пл. 137—138° (из эф.). Е. Ч.

64890. Синтезы *п*-аминосалициловой кислоты, ее производных и аналогичных соединений восстановлением никелем Ренея. I. Судзуки (Raney nickel を觸媒とするパラアミノサリチル酸，同誘導體並びにその類似體の合成．第 1 報．鈴木信），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan. 1954, 74, № 7, 703—706 (япон.; рез. англ.)

Гидрированием со скелетным Ni эфиров 2,4-$HO(NO_2)C_6H_3COOR$ (I), где R = алкил, аралкил или металл (Na, Ca, Ba), с хорошими выходами получены соответствующие 2,4-$HO(NH_2)C_6H_3COOR$ (II). Смесь 1 моля **I** (R = Na) и $C_6H_5CH_2Cl$ обрабатывают (порциями) 1,3 моля $POCl_3$ при 100—130°, получают **I** ($R = C_6H_5CH_2$), выход 43%, т. пл. 71—72°. Гидрированием **I** в CH_3OH, спирте или C_6H_6 со скелетным Ni при 50—80° и 20—60 *ат* получают следующие **II** (даны R, выход в % и т. пл. в °C): C_6H_5 (**IIа**), 90, 147—148; *о*-$CH_3OC_6H_4$ (**IIб**), 90, 139—140,5; *м*-$CH_3C_6H_4$ (**IIв**), 92, 138; 2-$(CH_3)_2CH$-5-$CH_3C_6H_3$ (**IIг**), 80, 139—139,5; 4-$(CH_3)_2CH$-3-$CH_3C_6H_3$ (**IIд**), 76, 153; $C_6H_5CH_2$, 48, 100—101. Антибактериальное действие **IIа** и **IIв** in vitro против туберкулезных палочек ($H_{37}Rv$) в 5 раз, а **IIб**—в 3,3 раза сильнее по сравнению с **II** (R = Na); в случае штамма $H_{37}RvR$-SM **IIа** и **IIв** в 15 раз, а **IIб** в 7,5 раза сильнее **II** (R=Na). Действие примерно таково по отношению к штамму $H_{37}Rv$-PAS. Однако действие **IIд** — изомера **IIг** больше в 250 раз по сравнению с **II г** против штамма $H_{37}Rv$ и в 200 раз — против $H_{37}RvR$ - SM. Антибактериальное действие 2,4-$HO(NH_2)C_6H_3CONHNH_2$ составляет 1/15 по сравнению с гидразидом изоникотиновой к-ты против штаммов $H_{37}Rv$ и 1/13 против H_{37}-RvR-SM.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 11595. K. Kitsuta.

64891. Ацетиленовые спирты и их производные. VI. Присоединение аминов к фенилэтинилкетонам. Хирао (アセチレンアルコールとその誘導體に關する研究．第 6 報．フエニルエチニルケトンとアミン類の反應によるビニルアミン類の合成について．平尾一郎），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 1, 62—64 (япон.)

Различные амины NHRR′ легко присоединяются к $C_6H_5COC{\equiv}CH$ в CH_3OH с образованием соединений общей ф-лы $C_6H_5COCH = CHNRR'$. Использованы следующие амины: NH_3, CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$, $(C_2H_5)_2NH$, пиперидин, $C_6H_5NH_2$, *п*-$NH_2C_6H_4SO_2—NH_2$, $(C_6H_5)_2NH$, $(NH_2)_2C = NH$. Выходы составляют 36—97%.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 3185. Katsuya Inouye.

64892. Синтез пластификаторов. I. Синтез сложных эфиров диэтаноланилина и триэтаноламина. Араи, Ода (可塑劑の合成研究．第 1 報．ジエタノールアニリンおよびトリエタノールアミンエステルの合成・荒井佳則，小田良平），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 5, 402—405 (япон.)

Получены сложные эфиры диэтаноланилина и триэтаноламина следующих к-т: масляной, капроновой, каприловой или каприновой в присутствии избытка к-ты, без катализатора, а атмосфере N_2 при 110—180° (4—8 час.), выход 80—90%. Приводят таблицы свойств (кислотные числа, числа омыления, вязкость, т-ра замерзания, *n*, *d* и т. д.) и предполагают, что в-ва могут быть применены как пластификаторы.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 4323. Katsuya Jnouye.

64893. Конденсация замещенных бензолов с хлоралем. I. Ясуэ, Като (ベンゼン置換體とクロラールの縮合について．第 1 報．安江政一．加藤義成），藥學雜誌，名古屋市立大學藥學部紀要, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 12, 116—119 (япон.; рез. англ.); Нагоя — сирицу дайгаку якугаку-бу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School, 1954, № 2, 49—52 (япон.)

5 *г* *п*-$CH_3CONHC_6H_4OCH_3$ (**I**) и 5 *г* $Cl_3CCH(OH)_2$ (**II**) в 15 *мл* конц. H_2SO_4 перемешивают 30 мин., выливают в ледяную воду, получают $RCH(CCl_3)OH$ (**III**), R = 5,2-$CH_3CONH(CH_3O)C_6H_3$ (**IIIа**), т. пл. 236,7° (разл. из сп.); из маточного р-ра выделяют R_2CHCCl_3 (**IV**), т. пл. 240°. Смешивают 15 *г* **I**, 7,5 *г* **II** и 50 *мл* конц. H_2SO_4 при 0°, через ~12 час. ($<10°$) выливают в ледяную воду, получают 17,5 *г* **IV**·3,5 H_2O (из сп.). 40 *г* **IV** в 210 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 3 часа на водяной бане с 170 *г* Zn-пыли, из фильтрата удаляют CH_3COOH в вакууме, остаток обрабатывают спиртом, отфильтровывают от в-ва $C_{20}H_{22}O_4N_2$, т. пл. 299,5° (из C_3H_7OH); из спирт. р-ра выделяют R_2CHCH_3 (**V**), т. пл. 226,8° (из хлф.). 8 *г* **V** нагревают несколько часов на водяной бане с 25 *мл* CH_3COOH и 6,5 *мл* конц. H_2SO_4, охлаждением выделяют 4 *г* (3,6 *г* дополнительно из маточного р-ра) $[5,2\text{-}NH_2(CH_3O)C_6H_3]_2CHCH_3$ (**VI**), т. пл. 217° (разл., из сп.), т. пл. 129° (после дальнейшей очистки хроматографией). Диазотированием и дезаминированием **VI** переводят в $(2\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CHCH_3$ (**VII**), т. пл. 68,5° (из петр. эф.); нагревают (1 час, 80°) 0,5 *г* **VII** в 8 *мл* CH_3COOH с 690 *мг* CrO_3, разбавляют водой, извлекают C_6H_6, пропускают р-р в C_6H_6 через Al_2O_3, из желтого элюата выделяют 0,23 *г* [1-(*о*-метоксифенил)-этил]-*п*-бензохинона, т. пл. 92,3° (из петр. эф.); извлечением CH_3OH бесцветного слоя Al_2O_3 выделяют 15 *мг* $(2\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CO$, т. пл. 104,6°. 3 *г* **VII**, 45 *мл* HJ (*d* 1,7) и

XUM

2 *мл* CH_3COOH кипятят 6 час. с красным P, нейтрализуют Na_2CO_3, извлекают C_6H_6, промывание экстракта р-ром NaOH дает C_6H_5OH. **IV** при термич. разложении, действии спирт. KOH и обработке конц. H_2SO_4 (40°) в результате отщепления 1 моля HCl дает $R_2C = CCl_2$, т. пл. 232—233°. **IV** кипятят с 15%-ной HCl, подщелачивают NaOH, получают $[5,2\text{-}NH_2(CH_3O)C_6H_3]_2C{=}CCl_2$, т. пл. 174° (из бзл.).

Chem. Abstrs, 1955, 49, 1665. K. Kitsuta

64894. Синтез и испытание новых антигистаминных соединений. Пилар-Гарсия-де-Варела (Síntesis y ensayo de nuevos compuestos antihistamínicos. Pilar-Garcia de Varela Ana), Rev. Asoc. bioquím. argentina, 1955, **20**, № 97, 7—15 (исп.)

С целью изучения антигистаминного действия синтезированы диалкиламиноалкиловые эфиры 4-оксидифенилметана $C_6H_5CH_2C_6H_4OR$-*n* (даны R, т. пл. хлоргидрата в °C): $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$ (**I**), 102; $(CH_2)_2N(CH_3)_2$ (**II**), 172; и производные 2-алкоксифлуорена (**III**) (даны алкил (R), т. пл. основания в °C, т. пл. хлоргидрата в °C): $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$ (**IV**), —, 204; $(CH_2)_2N(CH_3)_2$ (**V**), —, 237; $(CH_2)_3N(CH_3)_2$ (**VI**), 85, 247 (дихлоргидрат); $(CH_2)_2NC_5H_{10}$ (**VII**), 107, 253; $(CH_2)_3NC_5H_{10}$ (**VIII**), 110, 238. Определено антигистаминное действие **I**, **II**, **IV**—**VIII**. Наиболее активный из них **II** — в 6 раз слабее бенадрила. **90** *г* безводн. $AlCl_3$ по порциям добавляют (~1 час) к смеси 180 *г* $C_6H_5CH_2OH$, 150 *г* фенола, 300 *г* петр. эфира (т-ра < 30°), перемешивают 0,5 часа, оставляют на 12 час., выливают в смесь льда и HCl, из эфирного слоя выделяют 4-оксидифенилметан, т. кип. 200°/4 *мм*, т. пл. 85° (из петр. эф.+ бзл.). Добавляют по каплям при — 5° 1 моль $SOCl_2$ в 2 объемах сухого C_6H_6 или $CHCl_3$ к диалкиламиноэтанолу в 2 объемах тех же р-рителей, нагревают 3—5 час., получают хлоргидрат N-диалкиламино-β-хлорэтана (**IX**). 0,05 моля 2-оксифлуорена добавляют при перемешивании к охлажд. р-ру 0,1 моля Na в 50 *мл* абс. спирта, вводят 0,1 *г* NaJ и 0,055 моля **IX** (алкил-этил) в 20 *мл* абс. спирта, кипятят 4 часа, прибавляют 250 *мл* воды, подкисляют HCl (конго), фильтруют, удаляют спирт, подщелачивают 10%-ным NaOH, экстрагируют эфиром, упаривают, остаток нагревают 0,5 часа при 80°/20—30 *мм*, получают **IV**, выход 70%, т. пл. 54° (из водн. сп.+ ацетон), иодметилат (CH_3J в $CHCl_3$), выход 95%. **VII** и **VIII** получены действием пиперидина на **III** ($R = CH_2CH_2Br$), т. пл. 133—134°, и **III** ($R = CH_2CH_2CH_2Br$), т. пл. 97—98°. Э. Г.

64895. Синтез аммониевых соединений ряда дифенилового эфира. Томита, Такахаси (Diphenyl Ether を基核とする數種のアンモニウム化合物の合成. 富田眞雄，高橋孝三），薬學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac Soc. Japan, 1953, **73**, № 7, 760—763 (япон.; рез. англ.)

С целью испытания курареподобного действия синтезированы диодметилаты (ДИМ) 4,4'-*бис*-(диметиламино)-(**I**), 4,4'-*бис*-(диметиламинометил)-(**II**) и 2-метокси-5, 4'-*бис*-(диметиламинометил)-(**III**)-дифениловых эфиров. Для сравнения получен ДИМ 4,4'-*бис*-(диметиламинометил)-дифенила (**IV**). К 2 *г* $(n\text{-}NO_2C_6H_4)_2O$ и 4 *г* губчатого Sn в 80 *мл* спирта добавляют при ~100° по каплям конц. HCl. Нагревают 1 час, разбавляют 4 объемами воды, Sn осаждают посредством H_2S, фильтрат концентрируют, фильтруют подщелачиванием NH_4OH, осаждают 1,2 *г* $(n\text{-}NH_2C_6H_4)_2O$ (**V**), т. пл. 185—186°. **V** нагреванием с CH_3J в CH_3OH + KOH переводят в ДИМ **I**, т. пл. 219°; пикрат $C_{30}H_{30}N_8O_{15}$, т. пл. 228°. ДИМ **I** в водн. р-ре с AgCl дает хлорметилат **I**, гигроскопичен. Смесь 5 *г* $(C_6H_5)_2O$, 3 *г* параформа, 2,5 *г* $ZnCl_2$ и 15 *г* лед. CH_3COOH при 20° обрабатывают 15 мин. сухим HCl, оставляют на 2 часа, выливают в ледяную воду, извлекают эфиром, вытяжки промывают 5%-ным Na_2CO_3 и водой, сушат Na_2SO_4 и перегоняют, выход $(n\text{-}ClCH_2C_6H_4)_2O$ (**VI**) 34,4%, т. пл. 62—64°. 3 *г* **VI** порциями прибавляют к 10 *мл* $(CH_3)_2NH$ при 0°, оставляют при ~20° в запаянной трубке, удаляют избыток $(CH_3)_2NH$, остаток в 5%-ной HCl извлекают эфиром, водн. р-р подщелачивают NaOH, извлекают эфиром, экстракт сушат KOH и перегоняют, получают **II**, т. кип. 109—125°/0,5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 274°; пикрат $C_{30}H_{30}O_{15}N_8$, т. пл. 177—178°. **II** и CH_3J в CH_3OH нагревают 1 час на водяной бане, удаляют избыток CH_3J, получают ДИМ **II**·H_2O, т. пл. 242°, который с AgCl дает хлорметилат **II**, гигроскопичен, с пикратом Na образует пикрат $C_{32}H_{34}O_{15}N_8$, т. пл. 171—172°. В смесь 3 *г* *o*-$CH_3OC_6H_4OC_6H_5$, 1,5 *г* параформа и 2 *г* $ZnCl_2$ в 20 *мл* лед. CH_3COOH пропускают HCl 100 мин. при 40°, обрабатывают, как в случае **VI**, получают 5 *г* 2,5-$(CH_3O)(ClCH_2)C_6H_3OC_6H_4CH_2Cl$-*n* (**VII**), т. кип. 120—168°/0,05 *мм*, т. пл. 79—79,5°. **VII** с $KMnO_4$ дает 2,5-$CH_3O(HOOC)C_6H_3OC_6H_4COOH$-*n*, т. пл. 294°. Из 5 *г* **VI** и 10 *мл* $(CH_3)_2NH$, как в случае **II**, получают **III**, т. кип. 168—175°/0,05 *мм*; пикрат, т. пл. 100°. **III** и CH_3J в CH_3OH дает ДИМ **III**, т. пл. 215° (из этилацетата). Хлорметилированием дифенила и обработкой продукта $(CH_3)_2NH$ синтезируют с плохим выходом $(n\text{-}(CH_3)_2NCH_2C_6H_4)_2$, т. пл. 136—137°. 5 *г* дифенила, 7 *г* 35%-ного CH_2O и 21 *г* 45%-ной HBr обрабатывают HBr (газом) 20 час. при 50°, выливают в ледяную воду, масло обрабатывают эфиром и получают 1,5 *г* $(n\text{-}BrCH_2C_6H_4)_2$ (**VIII**), т. пл. 169—170° (из ацетона). 2,1 *г* **VIII** прибавляют порциями к 9 *г* $(CH_3)_2NH$ и аналогично **II** получают 1,6 *г* **IV**, т. пл. 68—72° и 73—75° (из водн. CH_3OH); пикрат, т. пл. 224—224,5° (разл., из воды). **IV** с CH_3J в CH_3OH дает 91% ДИМ **IV**, т. пл. 350°.

Chem. Abstrs, 1954, 48, 6984. K. Kitsuta.

64896. Синтез основных алкиловых эфиров фенолов. XI. Производные салициловых альдегидов, замещенных в положении 3, и алкилфенилкетонов. Такахаси, Осика (鹽基性フェノールアルキルエーテル類の合成. 第11報. 3-アリルサリチルアルデヒド及びアルキルフェニルケトン誘導體について. 高橋酉藏，大鹿隆男), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 1, 48—51 (япон.; рез. англ.)

С целью изыскания в-в, стимулирующих сокращение матки, синтезированы 2-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2O$-3-$(C_3H_5)C_6H_3CH{=}NR$ (**I**), где $R = C_6H_5$ (**Ia**), $R = 2\text{-}CH_3OC_6H_4$ (**Iб**), $R = 4\text{-}CH_3OC_6H_4$ (**Iв**), β-диэтиламиноэтиловые эфиры (ДЭ) [2-(и 4)-окси-3-аллилфенил]-алкилкетонов (**II** и **III**), где алкил = CH_3 (**IIa**, **IIIa**) и C_2H_5 (**IIб**, **IIIб**), а также ДЭ (2-окси-3-аллил-5-метилфенил)-метилкетона (**IV**). 7 *г* (2,3-$HO(C_3H_5)C_6H_3CHO$ (**V**) кипятят с 4,8 *г* $C_6H_5NH_2$ 6 час. в спирте, разгонкой выделяют 8,9 *г* 2,3-$HO(C_3H_5)C_6H_3CH{=}NR$ (**VI**), $R=C_6H_5$ (**VIa**), т. кип. 157—159°/0,25 *мм*. Аналогично 3 *г* **V** и 2,8 *г* 2-$CH_3OC_6H_4NH_2$ (7 час.) дают 2,8 *г* **VI**, R = 2-$CH_3OC_6H_4$ (**VIб**), т. кип. 184—185°/0,26 *мм*, т. пл. 58°, а 3 *г* **V** и 2,8 *г* 4-$CH_3OC_6H_4NH_2$ (10 час.) —4 *г* **VI**, R = 4-$CH_3OC_6H_4$ (**VIв**), т. пл. 38—39°, т. кип. 192—193°/0,3 *мм*, 7,8 *г* **VIa**, 6,7 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ (**VII**), 0,75 *г* Na в 35 *мл* спирта кипятят 10 час., спирт удаляют, из остатка, смешанного с водой, извлекают эфиром 3,1 *г* **Ia**, т. кип. 198°/0,09 *мм*. Аналогично из 5 *г* **VIб**, 3,8 *г* **VII**, 0,45 *г* Na в 20 *мл* спирта получают 3,6 *г* **Iб**, т. кип. 205—207°/0,25 *мм*, из 5 *г* **VIв** — 3,5 *г* **Iв**, т. кип. 213—215°/0,25 *мм*. 5 *г* 2-$HOC_6H_4COCH_3$, 6,7 *г* $CH_2{=}CHCH_2Br$ (**VIII**), 9 *г* K_2CO_3 и немного KJ в 30 *мл* ацетона кипятят 12 час., р-ритель удаляют, сильно подщелачивают NaOH, эфиром извлекают 2,7 *г* 2-$C_3H_5OC_6H_4COR$ (**IX**), где $R = CH_3$ (**IXa**), т. кип. 145—146°/20 *мм*. Аналогично из 5 *г* 2-$HOC_6H_4COC_2H_5$ и 5 *г* **VIII** получают 3,9 *г* **IX**, $R = C_2H_5$ (**IXб**), т. кип. 112—113°/5,5 *мм*; из 5 *г* 2-$HOC_6H_4COC_3H_7$ и 4,8 *г* **VIII** — 2,7 *г* **IX**, $R = C_3H_7$ (**IXв**), т. кип. 123—124°/4 *мм*; из 5 *г* 4-$HOC_6H_4COCH_3$

XUM

и 5,6 *г* **VIII** — 4-$C_3H_5OC_6H_4COR$ (**X**), где R = CH_3 (**Xa**), т. кип. 119—120°/3 *мм*; из 5 *г* 4-$HOC_6H_4COC_2H_5$ и 5,6 *г* **VIII** —3 *г* **X**, R = C_2H_5 (**Xб**), т. кип. 140—142°/4,5 *мм*; из 5 *г* 2,5-$(HO)CH_3C_6H_3COCH_3$—4,1 *г* 2,5-$(C_3H_5O)CH_3C_6H_3COR$ (**XI**), R = CH_3, т. кип. 126—127°/5 *мм*, т. пл. 31°, а из 10 *г* 2,5-$(HO)CH_3C_6H_3COC_2H_5$ — 8,4 *г* **XI**, R = C_2H_5, т. пл. 127°/5 *мм*, т. пл. 42°. Нагреванием (20 час., 110—120°, запаянная трубка) 5 *г* 2,5-$(HO)CH_3C_6H_3COC_3H_7$, 4,4 *г* **VIII**, 0,7 *г* Na в 30 *мл* спирта, удалением р-рителя, перегонкой с паром из щел. р-ра получено 1,5 *г* **XI**, R = C_3H_7, т. пл. 49° (из CH_3OH). 2,7 *г* **IXa** подвергают перегруппировке по Клязейну (30 мин., 260—270°), обрабатывают NaOH, из подкисленного H_2SO_4 водн. р-ра эфиром извлекают 2,3 *г* 2,3-$HO(C_3H_5)C_6H_3COR$ (**XII**), где R = CH_3(**XIIa**), т. кип. 135—138°/20 *мм*; *n*-нитробензоат, т. пл. 79—80°. Подобным образом, из 3,9 *г* **IXб** получают 3,1 *г* **XII**, R = C_2H_5 (**XIIб**), т. кип. 100—102°/5 *мм*; из 5 *г* **Xa** — 3,2 *г* 4,3-$HO(C_3H_5)C_6H_3COR$ (**XIII**), где R = = CH_3 (**XIIIa**), т. кип. 164—165°/4 *мм*, из 5 *г* **Xб** — 4 *г* **XIII**, R = C_2H_5 (**XIIIб**), т. пл. 65°, а из 5 *г* **XI**, R = = CH_3 — 4,2 *г* 2,3,5-$(HO)(C_3H_5)CH_3C_6H_2COCH_3$ (**XIV**), т. кип. 103—105°/5 *мм*, *n*-нитробензоат, т. пл. 81°. 7,8 *г* **XIIa**, 7,8 *г* **VII**, 1, 2 *г* Na в 50 *мл* спирта нагревают 5 час. при 110—120° в запаянной трубке, спирт удаляют, остаток, смешанный с водой, извлекают эфиром, встряхивают с разб. HCl, из водн. р-ра подщелачиванием NaOH и извлечением эфиром выделяют 3 *г* **IIa**, т. кип. 149—152°/5 *мм*; аналогично из 5 *г* **XIIб** получают 1,6 *г* **IIб**, т. кип. 150—151°/3 *мм*; из 5 *г* **XIIIa**—2,8 *г* **IIIa**, т. кип. 170—171°/5 *мм*; пикролонат, т. пл. 142°; из 3,3, *г* **XIIIб** — 1,9 *г* **IIIб**, т. кип. 174°/5 *мм*, а из 5 *г* **XIV** (10 час., 110—112°) — 1,9 *г* **IV**, т. кип. 144°/4 *мм*. Сообщение X см. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1950, **70**, 561.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 1623. K. Kitsuta.

64897. 1,2-дифениламинокетоны и спирты. Конденсация аминов с несимметрично замещенными бензоинами и родственные реакции. Л у ц, Б е й к е р (1,2-diphenyl amino ketones and alcohols. Condensation of amines with unsymmetrically substituted benzoins and related reactions. L u t z R o b e r t E., B a k e r J o s e p h W.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 49—60 (англ.)

Получен ряд в-в общей ф-лы $ArCOCH(NRR')Ar'$ (**I**) и после их восстановления — $ArCHOHCH(NRR')Ar'$ (**II**), повидимому, в *эритро*-форме, с целью испытаний их антиопухолевой активности. **Ia — e** (здесь и далее **a** Ar = Ar' = C_6H_5; **б** Ar = Ar' = *n*-$CH_3OC_6H_4$; **в** Ar=Ar'= = 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$; **г** Ar = *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, Ar' = C_6H_5; **д** Ar = C_6H_5, Ar' = *n*-$CH_3OC_6H_4$; **e** Ar = *n*-$CH_3OC_6H_4$, Ar' = C_6H_5) синтезированы по нескольким вариантам: р-цией $ArCOCHOHAr'$ (**III**) с первичными (ПА) или вторичными аминами (ВА) в присутствии P_2O_5 (метод А); р-цией $ArCOCHXAr'$ (**IV**) (X = Cl или Br) с 2 молями ПА или ВА (метод Б); **Ie** (R = H, R' = C_6H_5) получен также по р-ции трансаминирования нагреванием хлоргидрата (ХГ) **Iд** (R = H, R' = $C_6H_5CH_2$, или же **Ie** (R = H, R' = $C_6H_5CH_2$) с $C_6H_5NH_2$ (**V**) и P_2O_5. Синтез **IV** действием $SOCl_2$ на **III** или действием Br_2 на $ArCOCH_2Ar'$ (**VI**) или $ArCH_2COAr'$ можно осуществить без перегруппировки. В частности, при р-ции **IIIe** с Sn и HCl образуется с перегруппировкой **VIд**. Строение полученных в-в при Ar = Ar' установлено по их УФ-спектрам. При р-ции RNH_2 (R = C_4H_9 или $C_6H_5CH_2$) с нестойким **IIIд** и P_2O_5 (80—100° или 100—150°) образуются соответствующие более стойкие **Ie**; из более стойкого **IIIe** и указанных ПА в более мягких условиях образуются **Iд**, которые при 100—150° переходят в **Ie**. Подобно **IIIe** реагирует с ПА и **IIIг** (140°, без P_2O_5) с образованием **Iг**. Р-ция **III** с ВА протекает более сложно и лишь при ~185—240°. При р-ции **IIIe** или **IIIд** с $C_2H_5NHCH_2CH_2OH$ (**VII**) и P_2O_5 образуется в результате перегруппировки N-этил-2-фенил-2-окси-3-(*n*-метоксифенил)-морфолин (**VIII**), полученный также из **IVд** (X = Br) и **VII**. Аналогично из **IVe** (X = Br) и **VI** синтезирован N-этил-2-окси-2-(*n*-метоксифенил)-3-фенилморфолин (**IX**). **I** выделены в виде оснований или превращены действием HCl (газа) в эфире в ХГ. Получены следующие **I** (указаны R, R', метод синтеза, продолжительность р-ции в часах, т-ра р-ции в °C, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель для перекристаллизации: C_4H_9OH-CH_3OH (БМС), *изо*-$C_4H_9COCH_3$-CH_3OH (БК), CH_3COCH_3-спирт (АС)): **Ia**, CH_3, $C_6H_5CH_2$, А, 2, 185, 78, 99—100 (сп.); **Ia**, CH_3, $C_6H_5CH_2$, Б, 1, 100, 58, —, —; ХГ, т. пл. 222—224° (из БМС); **Ia**, CH_3, C_6H_5, Б, —, —, —, 101—102 (сп.); ХГ, А, 2, 185, 68, 207—209; БМС; ХГ, **Ia**, H, CH_2CH_2OH, Б, 3, 100, 78, 201—203 (изооктан-CH_3OH); ХГ **Ia**, C_2H_5, CH_2CH_2OH, А, 1, 240, 37 (изооктан-CH_3OH): ХГ **Iб**, H, C_4H_9, А, 2, 100, 45, 203—204, БМС; ХГ **Iб**, H, $C_6H_4N(C_2H_5)_2$-*n*, А, 2, 100, 30, 178—180, БК; ХГ **Iб**, H, CH_2CH_2OH, А, 5, 100, 98, 187—188, БМС; ХГ **Iб**, H, CH_2CH_2OH, Б, 4, 30, 61, —, —; ХГ **Iб**, C_2H_5, CH_2CH_2OH, Б, 4, 30, 89, 185—186, БМС; ХГ **Iв**, H, $C_6H_4N(C_2H_5)_2$-*n*, А, 4, 100, 55, 203—204, БМС; ХГ **Iв**, H, CH_2CH_2OH, А, 4, 100, 54, 193—196, БМС; ХГ **Iв**, H, C_4H_9, А, 5, 80, 59, 235—236,5, БМС; **Iв**, H, C_6H_5, А, 2, 100, 90, 136—137 (сп); ХГ, т. пл. 220—222° (из БМС); **Iг**, H, CH_2CH_2OH, А, 0,5, 150, 55, 171—172, АС; ХГ, т. пл. 214—216° (из C_4H_9OH-сп.); **Iг**, H, C_4H_9, А, 2, 150, 54, 103—104 (сп.); дихлоргидрат, т. пл. 234—236° (из БМС); **Iд**, H, $C_6H_5CH_2$, —, —, —, —, 86—88, БМС; ХГ **Iд**, H, $C_6H_5CH_2$, А, 2, 100, 66, 208—209 (сп.); ХГ **Iд**, H, C_4H_9, 2,80, 84, 220—222, БМС; **Iд**, H, C_6H_5, А, 1,5, 100, 99, 136—137, БМС; ХГ, т. пл. 202—204° (из БМС); ХГ **VIII**, Б, 0,5, 30, 88, 192—194, БМС; **Ie**, H, C_6H_5, А, 2, 100, 76, 144—145, —; ХГ, т. пл. 208—209° (из БМС): ХГ **Ie**, H, C_4H_9, Б, 1, 30, 79, 222—224, БМС; ХГ **Ie**, H, CH_2CH_2OH, А, 2,75, 80, 50, 192—194, БМС; ХГ **Ie**, H, CH_2CH_2OH, 2, 140, 62, —, —; **Ie**, H, $C_6H_5CH_2$, Б, 1, 3, 56, 90—91 (сп.); ХГ, т. пл. 218—220° (из БМС); **Ie**, C_2H_5, CH_2CH_2OH, Б, 1, 30, 95, 113—113,5 (сп.); ХГ **IX**, Б, 1, 30, 75, 163—164, БМС. Для восстановления **I** в **II** применялся (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ (метод А) или $LiAlH_4$ (метод Б). Получены следующие **II** (указаны R, R', метод получения, продолжительность нагревания в час., выход в %, т. пл. в °C, р-ритель для перекристаллизации): **IIa**, CH_3, $C_6H_5CH_2$, Б, 1, 90, 72—73 (водн. сп.); ХГ, т. пл. 230—232° (из БМС); **IIб**, H, CH_2CH_2OH, —, —, —, 112—113 (водн. сп.); ХГ **IIб**, H, CH_2CH_2OH, А, 14, 82, 206—208 (сп.). **IIб**, H, C_4H_9, А, 6, 52, 124—125 (сп.); ХГ, т. пл. 177—178° (из ацетона); **IIв**, H, CH_2CH_2OH, —, —, —, 115—116 (изооктан); ХГ **IIв**, H, CH_2CH_2OH, А, 20, 92, 211—212, БМС; ХГ **IIв**, H, C_4H_9, А, 20, 76, 234—235, БМС; **IIг**, H, CH_2CH_2OH, Б, 2, 67, 147—148 (сп.); дихлоргидрат, т. пл. 196—197° (из БМС); **IIд**, H, C_4H_9, А, 9,91, 115—116 (изооктан); ХГ, т. пл. 207—208° (БК); **IIд**, H, C_6H_5, Б, 1,95, 141,5—142,5 (АС); **IIe**, H, CH_2CH_2OH, —, —, —, 126—128 (сп.); ХГ, **IIe**, H, CH_2CH_2OH, А, 15, 67, 229—230, БМС; **IIe**, H, C_4H_9, А, 8, 95, 115,5—116,5 (водн. сп.); ХГ, т. пл. 207—208, БМС; **IIe**, H, $C_6H_5CH_2$, Б, 1, 96, 112—113 (сп.); ХГ, т. пл. 199—200° (из БМС); ХГ **IIe**, C_2H_5, CH_2CH_2OH, Б, 1, 97, 173—175 (из БМС). К смеси 36,6 *г* диметиланилина, 7 *г* $POCl_3$ и 300 *мл* C_6H_6 прибавляют за 30 мин. р-р 13,5 *г* C_6H_5COCHO, перемешивают еще 1 час и через ~12 час. выделяют $C_6H_5COCH(C_6H_4N(CH_3)_2$-*n*$)_2$, выход 54%, дихлоргидрат, т. пл. 234—235° (из БМС), который восстановлением $LiAlH_4$ превращен в $C_6H_5CHOHCH(C_6H_4N(CH_3)_2$-*n*$)_2$, выход 64%, т. пл. 183—184° (из ацетона). Кроме того, получены 2,3-дифенил-4-алкилморфолины (**X**) дегидратацией *трео*- или *эритро*-$C_6H_5CHOHCH(C_6H_5)N(R)CH_2$-$CH_2OH$ (**XI**) 70%-ной H_2SO_4 при 100°. Строение **X** (алкил=C_2H_5) подтверждено его получением путем гид-

XUM

рирования 2,3-дифенил-5,6-дигидро-4-этилоксазина-1,4 при помощи Na и *изо*-$C_5H_{11}OH$. *трео*-**XI** (R = H) получен нагреванием 9,8 *г* *цис*-окиси стильбена и 4,6 *г* $NH_2CH_2CH_2OH$ (100°, 12 час.), выход 96%, т. пл. 120—121° (из бзл.); ХГ, т. пл. 192—193°. Дегидратацией *трео*- или *эритро*-**XI** (R = H) синтезирован 2,3-дифенилморфолин, выход 54—64%, т. пл. 82—84° (из петр. эф.); ХГ, т. пл. 271—273° (из бутанона-CH_3OH (БОНМ)). Подобно **XI** получен *трео*-1,2-дифенил-2-этилэтаноламиноэтанол, выход 52%, т. пл. 101—102° (из циклогексанона), ХГ, т. пл. 192—193°, превращенный в **X** (алкил=C_2H_5), т. пл. 71—72° (из изооктана); ХГ, т. пл. 275—276° (из БОНМ). Аналогично из *эритро*-**XI** (R = $C_6H_5CH_2$) (выход 54%, т. пл. 132—133°) получен **X** (алкил = $C_6H_5CH_2$), выход 65%, т. пл. 228—230° (из БОНМ). Приведены $\lambda_{макс}$, $\lambda_{мин}$ и ε следующих в-в (указаны значения R, R′); **IIIв**, д, е, хлоргидратов **Iб** (H, CH_2CH_2OH), **Iв** (H, CH_2CH_2OH), **Iв** (H, C_4H_9), **Iд** (H, $C_6H_5CH_2$), **Iд** (H, C_4H_9), **Iе** (H, C_6H_5), **Iе** (H, CH_2CH_2OH), **Iе** (H, $C_6H_5CH_2$), оснований **Iг** (H, CH_2CH_2OH), **Iг** (H, C_4H_9), **Iд** (H, C_6H_5), **Iе** (H, C_6H_5), **Iе** (H, $C_6H_5CH_2$); ХГ **IX**, **IIб** (H, CH_2CH_2OH), **IIд**, (H, C_6H_5), хлоргидратов **IIб** (H, CH_2CH_2OH), **IIе** (H, CH_2CH_2OH), а также ряда дезоксибензоинов. Все т-ры плавления исправлены. Я. К.

64898. Исследование в области производных n-алкоксибензойных кислот. Сообщение XII. β-Диалкиламиноэтиловые эфиры n-(β-алкоксиэтилокси)-бензойных кислот и их четвертичные соли. Минджоян А. Л., Дохикян А. А., Докл. АН АрмССР, 1956, **22**, № 2, 71—76 (рез. арм.)

С целью выяснения зависимости анестетич. свойств от характера алкоксирадикала в соединениях типа интракаина (n-$C_2H_5OC_6H_4COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$) синтезированы аминоэфиры общей ф-лы n-$ROCH_2CH_2OC_6H_4$-$COOCH_2CH_2NR'_2$ (**I**), где $R' = CH_3$ (**Iа**), $R' = C_2H_5$ (**Iб**), и четвертичные соли n-$ROCH_2CH_2OC_6H_4COOCH_2CH_2N^+R''(R')_2J^-$ (**II**), $R' = CH_3$ (**IIа**), $R' = C_2H_5$ (**IIб**), образованные соответственно из **Iа** и R″J и **Iб** и R″J (приведены поочередно для **Iа** и **Iб** R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n^0D, d_4^{20}, т. пл. в °С хлоргидрата (ХГ) и пикрата (П)): C_2H_5, 95,5, 97,0, 175—176/12, 197—198/12, 1,5100, 1,5056, 1,0638, 1,0406, ХГ, 115—116, 100—101, П, 138—139, 103—104; C_3H_7, 86,2, 80,0, 205—206/12, 216—217/12, 1,5034, 1,5034, 1,0444, 1,0256, ХГ, 97—98, 109—110, П, 104—105, 92—93; *изо*-C_3H_7, 80,3, 75,7, 161—162/13, 170—171/13, 1,5063, 1,5036, 1,0362, 1,0177, ХГ, 132—134, 120—121, П, 122,5—123, 108—108,5; C_4H_9, 80,0, 72,7, 195—196/10, 210—211/10, 1,5018, 1,4998, 1,0239, 1,0041, ХГ, —, 96—98, П, 108—109, 92—93; *изо*-C_4H_9, 90,5, 77,3, 193—194/12, 209—210/12, 1,5000, 1,4962, 1,0178, 0,9999, ХГ, 85—86, —, П, 109—110, 94—95; C_5H_{11}, 78,6, 71,3, 188—189/12, 189—190/12, 1,5046, 1,5022, 1,0193, 1,0034, ХГ, 93—94, 123—124, П, 132—133, 123—124; *изо*-C_5H_{11}, 89,0, 71,0, 194—195/10, 213—214/10, 1,5028, 1,4995, 1,0079, 0,9915, ХГ, —, —, П, 85—86, 114—115. Приведены поочередно для соответствующих **IIа** и **IIб** R, R″, выход в %, т. пл. в °С: C_2H_5, CH_3, 98,2, 98,1, 142—143, 99—100; C_2H_5, C_2H_5, 97,4, 98,3 117—118, 88—89; C_3H_7, CH_3, 95,8, 94,9, 113—114, 60—61; C_3H_7, C_2H_5, 96,1, 93,7, 82—83, 49—50; *изо*-C_3H_7, CH_3, 92,7, 91,3, 206—207, 107—108; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, 93,4, 91,6, 135—136, 132—133; C_4H_9, CH_3, 91,5, 90,7, 100—101, 79—80; C_4H_9, C_2H_5, 90,2, 90,1, 103—104, 77—78; *изо*-C_4H_9, CH , 90,8, 90,2, 99—100, 67—68; *изо*-C_4H_9, C_2H_5, 90,3, 89,5, 79—80, 76—77; C_5H_{11}, CH_3, 89,2, 88,0, 154—155, 102—103; C_5H_{11}, C_2H_5, 86,7, 86,9, 101—102, 93—94; *изо*-C_5H_{11}, CH_3. 88,6, 87,8, 118—119, 65—66; *изо*-C_5H_{11}, C_2H_5, 88,0, 87,2, 59—60, 59—60. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 25642. Е. Ф.

64899. Бензоилирование бензойнофениловым эфиром. III. Внутримолекулярное замещение производных бензойнофенилового эфира. IV. Бензоилирование замещенными бензойнофениловыми эфирами. Такатори (安息香酸フエニルに依るベンゾイル化. 第3報. 安息香酸フエニル誘導體の分子內置換反應に就て. 第4報. 置換基を有する安息香酸フエニルに依るベンゾイル化. 高取吉太郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 6, 548—551; № 8, 810—817 (япон.; рез. англ.)

Сообщение III. n-$NH_2C_6H_4OCOC_6H_5$ (**I**) при сплавлении перегруппировывается в $C_6H_5CONHC_6H_4OH$-n (**II**) через промежуточно образующийся n-$C_6H_5CONHC_6H_4OCOC_6H_5$ (**III**). Аналогично n-$C_6H_5COOC_6H_4SO_2NH_2$ (**IV**) при нагревании с K_2CO_3 превращается в n-$HOC_6H_4SO_2NHCOC_6H_5$ (**V**) через стадию n-$C_6H_5COOC_6H_4SO_2NHCOC_6H_5$ (**VI**). 4,3 *г* **I** и 10 *г* 1-$CH_3C_{10}H_7$ нагревают при 189—200° 60, 120 или 180 мин. соответственно, охлаждают, промывают 30 *мл* петр. эфира, смолоподобную массу (т. пл. ~160°) смешивают с 25 *мл* 5%-ного NaOH, фильтруют, остаток (ОС) промывают 10 *мл* 5%-ного NaOH и 10 *мл* воды, фильтрат и промывные р-ры обрабатывают 20 *мл* 30%-ной CH_3COOH, осадок отфильтровывают и промывают к-той и небольшим кол-вом спирта, получают **II**, т. пл. 213—214°. ОС промывают 100 *мл* воды, сушат и 1 *г* его обрабатывают 10 *мл* 80%-ной CH_3COOH, получают **III**, т. пл. 231°; фильтрат и промывные р-ры нейтрализуют NH_4OH, в осадке — неизменившийся **I**, т. пл. 154°; выход в % неизменившегося **I**, **II** и **III** после нагревания 60 мин. составляет соответственно 38, 11 и 50; после 120 мин. —26, 38 и 37; после 180 мин. —19, 49 и 27. 7 *г* **IV** и 0,9, 1,8, 3,6 или 5,4 *г* K_2CO_3 сплавляют 15 мин., обрабатывают 80 *мл* 5%-ного $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$, фильтруют, промывают 20 *мл* того же р-ра соды, фильтрат и промывные р-ры подкисляют CH_3COOH, через ~12 час. отфильтровывают **V**, т. пл. 202°. Нерастворимый остаток извлекают 100 *мл* холодной воды, отфильтровывают, промывают 20 *мл* холодной воды, фильтрат подкисляют CH_3COOH, отфильтровывают **VI**, т. пл. 179°. При увеличении кол-ва K_2CO_3 выход **V** повышается, а **VI** уменьшается. 1,4 *г* **V** в 20 *мл* 10%-ного $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ обрабатывают при 0° 1,5 *г* C_6H_5COCl, получают 2,2 *г* **VI**.

Сообщение IV. Изучено бензоилирование (БН) замещ. фенилбензоатами (ФБ). При БН ароматич. аминов влияние оказывают заместители как в бензоильной, так и в фенильной группах ФБ; в случае БН сульфамидов влияют заместители только в фенильной группе ФБ. Обсужден механизм ацилирования. Эквимолярные кол-ва RNH_2 (**VII**) и $C_6H_5COOC_6H_5$ (**VIII**) нагревают 2 часа при 180—200°, спиртом извлекают $RNHCOC_6H_5$ (**IX**) (даны R, выход в %, т. пл. в °С **IX**): C_6H_5, 54, 161; *о*-$CH_3C_6H_4$, 42, 143; *м*-$CH_3C_6H_4$, 55, 125; n-$CH_3C_6H_4$, 57, 158; *м*-HOC_6H_4, 62, 171; n-HOC_6H_4, 54, 213; n-ClC_6H_4 52, 192°. Следующие **IX** получены нагреванием эквимолярных кол-в **VII** и **VIII** 2 часа при 180—200° (метод А) или 5 час. при 220—230° (метод Б) (даны R, выход в % по методу А и Б соответственно, т. пл. в °С **IX**): 1-$C_{10}H_7$, 21, 60, 160 (из 80%-ного сп.), 2-$C_{10}H_7$, 23, 65, 162 (из 80%-ного сп.); n-$C_2H_5OCOC_6H_4$, 13, 58, 148; n-$NH_2SO_2C_6H_4$, 4,—, 382; *о*-$NO_2C_6H_4$, 0, следы, —; *м*-$NO_2C_6H_4$, 0, 11, 157; n-$NO_2C_6H_4$, 0,9, 196. Следующие **IX** получены сплавлением 0,06 моля **VII**, 0,0375 моля K_2CO_3 и 0,05 моля **VIII** 20 мин. с последующим извлечением 5%-ным Na_2CO_3 (даны R, выход в %, т. пл. в °С): $C_6H_5SO_2$ 73, 148; n-$CH_3C_6H_4SO_2$, 74, —; n-Cl $C_6H_4SO_2$, 73, 183; n-$BrC_6H_4SO_2$, 85, 177; n-$NH_2C_6H_4SO_2$, 79, 181; n-$HOC_6H_4SO_2$, 74, 202; n-$NO_2C_6H_4SO_2$, 77, 201°. Смесь 0,05 моля **VIII** или его производного нагревают (90 мин., 180—200°) с 2-аминотиазолом, эфиром извлекают $\overline{SC(NHR)=NCH=CH}$ (**X**) (даны R, выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5CO, 65, 153; 4-$CH_3C_6H_4$ CO,

XUM

84, 206; 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3CO$, 66, 190; 4-ClC_6H_4CO, 76, 212, 2-HOC_6H_4CO, 86, 252; 4-$NO_2C_6H_4CO$, 90, 280. Аналогично **VIII** или его производные с $C_6H_5NH_2$ дают $R'NHC_6H_5$ (даны R, выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5CO, 54, 161; 4-$CH_3C_6H_4CO$, 45, 143, 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3CO$, 25, 104, 4-ClC_6H_4CO, 77, 197; 2-HOC_6H_4CO, 70, 136; а с *м*-$NO_2C_6H_4NH_2$ образуют *м*-$R''NHC_6H_4NO_2$ (даны R'', выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5CO, 11, 157; 4-CH_3-C_6H_4, 6, 172; 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3CO$, 24, 181; 4-Cl C_6H_4CO, 22, 187; 2-HOC_6H_4CO, 63, 218; 4-$NO_2C_6H_4CO$, 55, 227. 0,05 моля **VIII** или его производного, 0,035 моля K_2CO_3 и 0,06 моля *n*-$NH_2C_6H_4SO_2NH_2$ или *n*-$NO_2C_6H_4$-SO_2NH_2 сплавляют 20 мин., 5%-ным Na_2CO_3 извлекают *n*-$RNHSO_2C_6H_4NH_2$ (**XI**) или *n*-$RNHSO_2C_6H_4$-NO_2 (**XII**) (даны R, выход в % и т. пл. в °С **XI** и **XII**): C_6H_5CO, **XI**, 79, 181, **XII**, 77, 201; 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3CO$, **XI**, 83, 214—338, **XII**, 87, 188; 4-ClC_6H_4CO, **XI**, 89, 201—333; **XII**, —, —; 2-HOC_6H_4CO, **XI**, 91, 206—256, **XII**, 88, 208; 4-$NO_2C_6H_4CO$, **XI**, 89, 235—240, **XII**, 88, 226. Сообщение II см. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1951, **71**, 1377.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, 5137, 8749. K. Kitsuta.

64900. Оптическое расщепление некоторых α-фенилзамещенных жирных кислот. Петтерссон, Вильдек (Optical resolution of some α-phenyl fatty acids. Pettersson Kurt, Willdeck Gudrun), Arkiv kemi, 1956, **9**, № 4, 333—341 (англ.)

Рацемич. $C_6H_5CHRCOOH$ (**Iа — в**) (а, R = C_3H_7, б, R = C_4H_9, в, R = C_5H_{11}) расщеплены при помощи (+)-и (—)-$C_6H_5CH(CH_3)NH_2$ (**II**) на оптич. антиподы. Рацемич. **Iб — в** получены р-цией $C_6H_5CH_2CN + OC(OC_2H_5)_2 + Na + C_4H_9J(C_5H_{11}Br)$ с последующим кислотным гидролизом. Из **Iа** получены амид, т. пл. 82—84° (далее цифры означают т. пл. в °С (из разб. сп.): анилид (А) (106,5—108,5, из разб. сп.), S-бензилтиуроновая соль (БТС) (142—144, из разб. сп.). **Iб**, выход 91% (на C_4H_9J), т. кип. 117—120°/0,1 *мм*, амид, 95—97, А, 90,5—92, БТС, 121,5—122. **Iв**, выход 54%, т. кип. 119—126°/0,1 *мм*, т. пл. 36—38° (из петр. эф.); амид, 100—102; А, 115—117; БТС, 114,5—115,5. 0,2 моля рацемич. **Iа** и 0,2 моля (+)-**II** в спирте при охлаждении дали соль, из которой после подкисления разб. H_2SO_4, прибавления (+)-**II**, перекристаллизации соли из спирта выделен (—)-**Iа**, Из маточного р-ра нагреванием досуха, прибавлением разб. H_2SO_4, экстрагированием эфиром и прибавлением (—)-**II** в спирте получена соль и из нее (+)-**Iа**. Получены жидкие (+)-**Iа** ($[\alpha]^{25}D + 63,4°$, амид, 106—108; БТС, 148—149) и (—)-**Iа**. $[\alpha]^{20}D - 76,2°$, амид, 106—108, А, 116,5—117,5, БТС, 148—150. Аналогично выделены: (+)-**Iб**, $[\alpha]^{25}D + 62,4°$; амид, 92—93; А, 98—100; БТС, 117—117,5, (—)-**Iб**, $[\alpha]^{20}D - 72,9°$; (+)-**Iв**, $[\alpha]^{25}D + 60,2°$, амид, 95,5—96,5, А, 98—100, БТС, 116,5—117,5; (—)-**Iв**, $[\alpha]^{20}D - 65,8°$, амид, 106—108. Я. К.

64901. Конфигурация оптически активных 1,2-фенилэтилендиаминов. Арпезелла, Ла-Манна, Грасси (Configurazione delle 1,2-feniletilendiamine otticamente attive. Arpesella Luigi, La Manna Aldo, Grassi Marilena), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 11, 1354—1364 (итал.)

Установлена конфигурация (—)- и (+)-1,2-фенилэтилендиамина (**I**, **II**). Этерификацией (Marwel, Noyes, J. Amer. Chem. Soc., 1920, **42**, 2267) D-(—)-α-аминофенилуксусной к-ты приготовлен ее метиловый эфир с выводом 69,1%, т. кип. 122°/5—6 *мм*, $[\alpha]^{20}D - 141° \pm 1$ (*с* 2,08; бзл.), последний превращен в D-(—)-α-аминофенилацетамид (**III**) (CH_3OH, сухой NH_3, 2 часа, охлаждение), выход 85%, т. пл. 131—132° (из сп.-бзл.; 1 : 5). $[\alpha]^{25}D - 71,8° \pm 0,5$ (*с* 2,16; абс. сп.). Восстановление **III** посредством $LiAlH_4$ в смеси эфира-C_6H_6 (3 : 2) в аппарате Сокслета (18 час.) приводит к **I**, выход 45%, т. кип. 108—109°/2—3 *мм*, $[\alpha]^{24}D - 27,5° \pm 0,5$ (*с* 2,07; безводн. бзл.); дихлоргидрат, т. пл. 285° (разл.), $[\alpha]^{26}D + 17,9° \pm 1$ (*с* 2,8; вода). Аналогичным путем из L-(+)-α-аминофенилуксусной к-ты через метиловый эфир (выход 63,6%, т. кип. 122°/5—6 *мм*, $[\alpha]^{20}D + 127° \pm 1$ (*с* 2,06; бзл.)) и L-(+)-α-аминофенилацетамид (выход 85,4%, т. пл. 131—132° (из сп.-бзл.; 1 : 5), $[\alpha]^{25}D + 64,7° \pm 0,5$ (*с* 2,26; абс. сп.) приготовлен **II**, выход 44%, т. кип. 97—98°/0,6 *мм*, *d* 1,034, $[\alpha]^{27}D + 26,5° \pm 0,5$ (*с* 1,98; безводн. бзл.); дихлоргидрат, т. пл. 285—286° (разл.), $[\alpha]^{19}D - 17,6° \pm 1$ (*с* 2,25; вода); диацетильное производное т. пл. 174°, $[\alpha]^{19}D + 61,9° \pm 1$ (*с* 0,61; хлф). Аналогичный путь использован также для определения конфигурации (—)- (**IV**) и (+)-1,2-фенилэтиленгликоля (**V**). Этерификацией (Fischer E., Spejer A., Ber., 1895, **28**, 3252) D-(—)- и L-(+)-миндальной к-т приготовлены метиловые эфиры D-(—)-миндальной к-ты (**VI**), т. пл. 58°, $[\alpha]^{20}D - 177° \pm 2$ (*с* 1,3; хлф.), и L-(+)-миндальной к-ты (**VII**), т. пл 58°, $[\alpha]^{20}D + 175° \pm 2$ (*с* 1,3; хлф.). Восстановление **VI** и **VII** посредством $LiAlH_4$ в эфире (1 час, умеренное кипячение) с последующей кристаллизацией полученных в-в из C_6H_6-лигроина и сублимацией при 1—2 *мм* привело с выходом 84—89% соответственно к **IV**, т. пл. 65—66°, $[\alpha]^{24}D - 40,5° \pm 0.5$ (*с* 2,84; вода), и **V**, т. пл. 65—66°, $[\alpha]^{24}D + 40,7° \pm 0.5$ (*с* 3,26; вода). Таким образом, **IV** принадлежит к D-, а **V** к L-ряду, что согласуется с ранее выведенными заключениями (РЖХим, 1955, 388). Установление конфигурации **I** и **II** завершило ряд конфигуративных связей соединений, образующихся из миндальной и α-аминофенилуксусной к-т путем превращения COOH-группы в CH_2OH, CH_3 или CH_2NH_2-группы (см. РЖХим, 1954, 4490, 18019). Через р-р 14,3 *г* метилового эфира DL-α-аминофенилуксусной к-ты в 100 *мл* безводн. CH_3OH пропускают 2 часа ток сухого NH_3, на другой день удаляют CH_3OH в вакууме в токе N_2, остаток растворяют при нагревании в 100 *мл* смеси спирт-C_6H_6, (1 : 3), получают DL-α-аминофенилацетамид (**VIII**), выход 84,6%. т. пл. 130—132°. 5 *г* **VIII** экстрагируют 20 час. смесью эфира-C_6H_6 (150 *мл* + 100 *мл*), содержащей 3 *г* $LiAlH_4$, разлагают водн. эфиром, выпаривают, получают DL-1,2-фенилэтилендиамин, выход 43%, т. кип. 114°/5 *мм*. К 2 *г* KBH_4 в 70 *мл* CH_3OH прибавляют по каплям 3 *г* метилового эфира DL-миндальной к-ты в 100 *мл* CH_3OH, нагревают 1 час, разлагают разб. HCl, упаривают в вакууме, добавляют 20 *мл* 10%-ного NaOH, получают DL-1,2-фенилэтиленгликоль, выход 76%. Л. Я.

64902. О синтезе ω,ω'-диамино-*n*-ксилола и его производных. Лосев И. П., Федотова О. Я., Кербер М. Л., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 548—550

Получен ω,ω'-диамино-*n*-ксилол (**I**) через комплексное соединение (**II**) ω,ω'-дихлор-*n*-ксилола (**III**) и уротропина (**IV**). **I** сорбирует CO_2 из воздуха и при пропускании CO_2 в спирт. р-р дает углекислую соль (**V**). При действии HCl (к-ты) **V** переходит в хлоргидрат (**VI**). Р-р 6 *г* **III** (т. пл. 100° (из сп.)) и 9 *г* **IV** в 100 *мл* $CHCl_3$ или 200 *мл* CH_2Cl_2 оставляют на 40 час. (20°) и получают **II**, выход 95—96%. **II** кипятят 3 часа с HCl (к-той) и спиртом (мол. отношения 1 : 6 : 24), отгоняют при 70—80° этилаль, затем повторяют операцию дважды, нагревая смесь 1 час с уменьшенным вдвое-втрое кол-вом HCl (к-ты) и спирта. Промывают от к-ты спиртом или ацетоном и получают **VI**. При обработке **VI** 40%-ным р-ром щелочи получают **I**, выход 56%, т. кип. 230°/10 *мм* (в токе N_2 или NH_3), т. пл. 37°. При обработке **I** избытком $(CH_3CO)_2O$ получают диацетильное производное, т. пл. 225°. При смешении 10%-ных спирт. р-ров **I** и малоновой к-ты получают соль (**VII**), т. пл. 181—182° (разл.), с янтарной — соль (**VIII**), т. пл. 228—230°, с адипиновой — соль (**IX**) 235—238°, с себациновой — соль (**X**), т. пл. 215—218°. При нагревании **VII—X** с кре-

XUM

золом при 220—240° с последующей отгонкой воды и р-рителя (при 10^{-4} *мм*) получены полиамиды с уд. вязкостью 0,5% р-ра в крезоле 0,19—0,27 и т. пл. для **VII** 108—110°, **VIII** 189—192°, **IX** 280—285°, **X** 290—295°. А. К.

64903. К вопросу о взаимодействии конденсированных фенолов, нафтолов и их производных с различными диазосоставляющими. Гринберг И. В., Кушко Г. М., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, вып. 29, 121—130

Получены азокрасители сочетанием диазосоставляющих с продуктами конденсации β-нафтола (**I**) или фенола с 35%-ным р-ром формальдегида (**II**). 2,2′-диоксидинафтилметан (**III**) получен из 36 *г* **I** в 200 *мл* воды, 10 *г* NaOH и 9,2 *мл* **II**, выход 87—90%. 24 *г* **I**, 600 *мл* CH_3COOH, 5 *г* **II** и 15 *мл* конц. HCl нагревают (2 часа, 50°), через 24 часа отделяют **III**, выход 78—82%, т. пл. 182°. К 36 *г* **I** прибавляют 62,5 *г* моногидрата H_2SO_4 при 80°, и затем 10,5 *мл* **II**, смесь перемешана 1 час, получен 2,2′-диокси-6,6′-дисульфодинафтилметан (**IV**). Из 2 молей фенола и 1 моля **II** получен продукт конденсации (**V**) вишневого цвета. Сочетание проведено добавлением р-ра 0,01 моля азосоставляющей в 30—200 *мл* воды, содержащей 0,2—2 *г* NaOH к р-ру 0,02 моля соли диазония. Получены красители (приведены азосоставляющая, диазосоставляющая, внешний вид красителя): **II**, $C_6H_5N_2Cl$ (**VI**), оранжево-красный; **III**, 4-$NO_2C_6H_4$-N_2Cl (**VII**), яркооранжевый; **III**, диазотированная сульфаниловая к-та (**VIII**), коричнево-красный; **III**, диазотированная нафтионовая к-та, вишнево-коричневый; **IV**, **VI**, коричневый; **IV**, **VII**, красновато-коричневый; **IV**, **VIII**, светлокоричневый; **V**, **VI**, оранжевый; **V**, **VII**, светлокоричневый; **V**, **VIII**, светлокоричневый. В таблицах сопоставлены качеств. р-ции полученных азокрасителей. С. И.

64904. Получение *о,о*′-диоксиазосоединений. Фримaн, Уайт (Preparation of *o, o*′-dihydroxyazocompounds. Freeman Donald C. Jr, White Charles E.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 379 (англ.)

По методу Богословского (Ж. общ. химии, 1946, **16**, 193) с промежуточным образованием стойких внутрикомплексных Cu-соединений синтезированы 2,2′-диокси-(**I**), 2,2′-диокси-5,5′-диметил-(**II**) и 2,2′-диокси-4,4′-диметилазобензол (**III**). К р-ру 28,5 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 100 *мл* горячей воды прибавляют конц. р-р NH_3 и 7 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 20 *мл* воды. Р-р *о*-$HOC_6H_4N_2Cl$ (из 11 *г* *о*-$HOC_6H_4NH_2$) прибавляют к р-ру Cu-катализатора (<10°), через 1 час отделяют осадок, который нагревают с 500 *мл* конц. HCl, разбавляют холодной водой и отделяют **I**, выход 78%, т. пл. 172—172,7°. Аналогично получен Cu-комплекс **II**, в р-р которого в эфире пропускают 15 мин. H_2S, из фильтрата после отгонки эфира выделен **II**, выход 28%, т. пл. 219—220° (из петр. эф.). Подобно **I** получен **III**, выход 40%, т. пл. 223—224° (из лигр.) Я. К.

64905. Восстановление нитробензола и его производных. III. Синтез гидразобензола восстановлением ферросилицием. Иида, Кониси (ニトロベンゼンおよびその誘導體の還元に關する研究. 第3報. ケイ素鉄還元によるヒドラゾベンゼンの合成. 飯田弘忠, 小西功三), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem., Sec., 1954, **57**, № 1, 47—50 (япон.)

10 *г* $C_6H_5NO_2$ восстанавливают (~100°, 2—7,5 часа) в 10—30 *г* 15—30%-ного NaOH в присутствии 9—15 *г* ферросилиция (**I**) (измельчение 150 меш), содержащего 10, 15 или 20% Si, лучший выход 92% гидразобензола получен при восстановлении 5—5,5 часа с 10 *г* 20%-ного NaOH и 10—11 *г* **I**, содержащего 15% Si. При использовании 7,5—8 *г* **I** (250 меш) с 15% Si образуется в качестве побочного продукта 1,2—1,3 *г* $C_6H_5NH_2$. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 32441. Chem. Abstrs, 1955, **49**, 10873. Katsuya Inouye.

64906. Некоторые ацильные производные гидразобензола. Бауэр, Маслер, Шефчович, Тамхина (Niektoré acylderiváty hydrazobenzénu. Bauer Š., Masler L., Šefčovič P., Tamchyna J.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 1, 19—22 (словац.; рез. русс., нем.)

Синтезированы соединения $C_6H_5NHN(C_6H_5)COR$ (**I**) и $C_6H_5N(COR)N(COR)C_6H_5$ (**II**). К 0,1 моля $(C_6H_5NH)_2$ в 300 *мл* эфира и 50 *мл* пиридина добавляют при 5° 0,11 моля хлорангидрида к-ты, кипятят 20 мин., получают **I** (перечисляются R, выход в % и т. пл. (из сп.) в °C): CH_3, 87, 6, 160; C_2H_5, 87, 5, 145; C_3H_7, 77, 120—121; CH_2Cl, 69,2, 158 (разл.). 0,1 моля **I** (R = CH_2Cl) кипятят 6 час. с 1 молем $(C_2H_5)_2NH$, оставляют на ночь, получают **I** (R = $CH_2N(C_2H_5)_2$), выход 70,7%, т. пл. 103° (из сп.). К 0,1 моля $(C_6H_5NH)_2$ в 300 *мл* $C_4H_9OC_4H_9$ и 50 *мл* пиридина добавляют 0,15 моля хлорангидрида к-ты (<10°), нагревают до 50—60°, добавляют еще 0,15 моля хлорангидрида, перемешивают 3 часа при 100—110°, после охлаждения упаривают в вакууме, из остатка получают **II** (приводятся R, выход в % и т. пл. (из $C_4H_9OC_4H_9$) в °C): CH_3, 31, 105; C_2H_5, 47,2 88—89; C_3H_7, 38,3, 64—65. **I** и **II** лишены заметного анальгетич. действия. Т. А.

64907. Синтез некоторых ароматических изонитрилов. Самюэль, Уэйнрауб, Гинзбург (Synthesis of several aromatic isocyanides. Samuel David, Weinraub B., Ginsburg David), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 376—377 (англ.)

Описан синтез *п*-CNC_6H_4COOH (**I**) и *п*-$CNC_6H_4SO_2$-NH_2. (**II**). К нагретой смеси 27,4 *г* *п*-$H_2NC_6H_4COOH$, 13 *мл* $CHCl_3$ и 100 *мл* CH_3OH прибавляют при охлаждении 20 раз попеременно 3 *г* NaOH и 5 *мл* смеси CH_3OH—$CHCl_3$ (60 : 40), нагревают 5 мин., отгоняют р-рители в вакууме, остаток растворяют в 1100 *мл* воды и 500 *мл* эфира, подкисляют водн. слой 3%-ной HCl, из эфирного слоя выделяют **I**, выход 34%, не плавится до ~300°. Аналогично из сульфаниламида синтезирован **II**, выход 5%, т. пл. 235—237° (из бзл.). Строение **I**—**II** подтверждено ИК-спектрами. Я. К.

64908. Получение и спектры поглощения некоторых β-арил-α-меркаптоакриловых кислот и соответственных дисульфидов. Кампейн, Клайн (Preparation and absorption spectra of some β-aryl-α-mercaptoacrylic acids and related disulfides. Campaigne E., Cline Richard E.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 32—38 (англ.)

Щелочным гидролизом 5-(арилметилен)-роданинов (**I**) получен ряд ArCH=C(SH)COOH (**II**) (Ср. Julian, Sturgis, J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 1126). Ввиду вероятности для **II** тиокетонной структуры подтверждено строение **II** УФ-спектрами, указывающими на наличие сопряжения. **II** гладко окисляются $(C_6H_5COO)_2$ в C_6H_6 в темноте (7—10 дней, ~20°) в $(ArCH{=}C(COOH)S)_2$ (**III**). В типовом опыте к р-ру 0,03 моля роданина и 7,5 *г* CH_3COONa в 20 *мл* лед. CH_3COOH постепенно прибавляют 0,032 моля 1-нафтальдегида, нагревают 10 мин., выливают в 1 *л* холодной воды и отделяют **I** (Ar = 1-нафтил). 15 *г* последнего прибавляют к охлажд. р-ру 26 *мл* 10%-ного NaOH в 300 *мл* воды, через 10 мин. отделяют осадок Na-соли, которую нагревают 20 мин. со смесью 90 *мл* 10%-ного NaOH и 1,2 *л* воды при 60—65°, из подкисленного фильтрата выделяют **II** (Ar = =1-нафтил). Получены следующие в-ва (указаны Ar, выход **I** в % и его т. пл. в °C, выход **II** в % и его т. пл. в °C, выход **III** в % и его т. пл. в °C): C_6H_5, 90, 204—205, 83, 133—134, 87, 186—187; $C_6H_5CH = CH$, 91, 223—224, 90, 148—151, 58, 184—185; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 93, 231—232, 61, 171—172, 75, 206—207 (при окисле-

нии J_2 в спирте выход 84%); 1-нафтил, 90, 224—225, 76, 177—178, 66, 223—224; 2-нафтил, 37, 269—270, 81, 168—169, 71, 214—215; 3-фурил, 97, 232—233, 89, 115—117, 75, 195—196; 3-тиенил, 93, 213—214, 70, 157—158, 49, 206—207. Приведены УФ-спектры полученных в-в и в случае Ar= 2-нафтил, 3, 4-$(CH_3O)_2C_6H_3$ и $C_6H_5CH{=}CH$ по сравнению с $ArCH = C(SC_2H_5)$-COOH. Обсуждается вопрос о зависимости УФ-спектров **I—III** от их строения. Я. К.

64909. Замещенные бензилфенилсульфоны и бензилсульфамиды и продукты их цианэтилирования как инсектициды. М и с р а, А с т х а н а (Substituierte Benzylphenylsulfone und Benzylsulfonamide und deren Cyanäthylierungsprodukte als Insekticide. M i s r a G. S., A s t h a n a R. S.), J. prakt. Chem., 1956, **3**, № 1—2, 4—12 (нем.)

Синтезирован ряд замещ. бензилсульфамидов и продуктов их цианэтилирования, испытанных в качестве в-в инсектицидного действия. Испытаны также замещ. бензилфенилсульфоны и продукты их цианэтилирования, синтезированные ранее (см. РЖХим, 1955, 16332). Наиболее сильным инсектицидным действием обладает *n*-хлорбензилфенилсульфон; несколько слабее *о*-хлорбензилфенилсульфон, бензилфенилсульфон и *м*-хлорбензилфенилсульфон. Из замещ. бензилбромидов, 10%-ного р-ра NaOH и Na_2SO_3 (6 час., кипячение) получены с колич. выходами $ArCH_2SO_3Na$ (**Iа—д**); здесь и далее **а** Ar = *n*-ClC_6H_4; **б** Ar = *о*-ClC_6H_4; **в** Ar = *м*-ClC_6H_4; **г** Ar = 3,4-$Cl_2C_6H_3$; **д** Ar = *м*-$CH_3C_6H_4$). При нагревании смеси **Iа—д** и равного кол-ва PCl_5, смоченной $POCl_3$ (5 час., 70—90°) с последующей обработкой льдом выделены $ArCH_2SO_2Cl$ (**II**) (приведены в-во, выход %, т. пл. в °С (из эф.)): **IIа**, 75, 86; **IIб**, 48, 54; **IIв**, 60, 60—61; **IIг**, —, —; **IIд**, —, —. Из **IIа—д** и избытка конц. водн. р-ра NH_3 образуются $ArCH_2SO_2NH_2$ (**III**) (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °С (из воды)): **IIIа**, 70, 157; **IIIб**, 66, 90—91; **IIIв**, 83, 128—129; **IIIг**, —, 150—151; **IIIд**, —, 142—143. К смеси **IIIа—д**, диоксана и нескольких капель 40%-ного р-ра $(CH_3)_3N(CH_2C_6H_5)OH$ прибавлен акрилонитрил (48 час., 20°), получен $ArCH_2SO_2N(CH_2CH_2CN)_2$ (**IV**) (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °С (из сп.)): **IVа**, 90, 121—122; **IVб**, 77, 92—93; **IVв**, 82,5, 85—86; **IVг**, 75, 150; **IVд**, 80, 94—95. Кипячением (15—20 час.) с водн. р-ром NaOH **IVа—д** превращен в $ArCH_2SO_2NHCH_2CH_2COOH$ (**V**) (приведены в-во, выход в %, т. пл.в °С (из воды)): **Vа**, 78, 181—182 (разл.); **Vб**, 65, 151—152; **Vв**, 58,5, 85—86; **Vг**, —, 98—99; **Vд**, 63, 205 (разл.). А. Б.

64910. Вещества с возможной фармакологической активностью. Часть II. Некоторые гетероциклические и карбоциклические системы, родственные 1-фенилиндану. А ч е с о н, М а к-Ф и, Ф и л п о т т, Б а р л т р о п (Compounds of potential pharmacological interest. Part II. Some heterocyclic and carbocyclic systems related to 1-phenylindane. A c h e s o n R. M., M a c P h e e K. E., P h i l p o t t P. G., B a r l t r o p J. A.), J. Chem. Soc, 1956, March, 698—705 (англ.)

В поисках новых фармакологически активных в-в синтезированы 3′-диметиламино-5′-фенилциклопентено-(1′, 2′—2,3)-тиофен (**I**) (два изомера), исходя из этилового эфира (ЭЭ) β-окси-β-фенил-β-(2-тиенил)-пропионовой к-ты (**II**) через β-фенил-β-(2-тиенил)-акриловую к-ту (**III**), β-фенил-β-(2-тиенил)-пропионовую к-ту (**IV**), 3′-оксо-5′-фенилциклопентено-(1′,2′—2,3)-тиофен (**V**) и 3′-окси-5′-фенилциклопентено-(1′,2′—2,3)-тиофен (**VI**). Циклизацию полученной аналогичным образом из ди-2-тиенилкетона (**VII**) β,β-ди-2-тиенилпропионовой к-ты (**VIII**), а также стирил-2-тиенилкетона (**IX**) не удалось осуществить. Из 3-бензоил-2,5-дихлортиофена (**X**) получена β-(2,5-дихлор-3-тиенил)-β-окси-β-фенилпропионовая к-та (**XI**) и β-3-тиенил- β-окси-β-фенилпропионовая к-та (**XII**). Описано превращение 2-метилинденона-1 (**XIII**) в 1-окси-1-(2′-тиенил)-2-метилинден (**XIV**) и далее в 1-ацетокси-2-метил-3-(2′-тиенил)-инден (**XV**) и 2-метил-3-(2′-тиенил)-инданон-1 (**XVI**). Конденсацией ЭЭ 9,10-дигидроантраценкарбоновой-9 к-ты (**XVII**) с диэтиламиноэтилхлоридом (**XVIII**) получен ЭЭ 9-(2′-диэтиламиноэтил)-9,10-дигидроантраценкарбоновой-9 к-ты (**XX**), но с диметиламиноэтилхлоридом (**XX**) образовался хлоргидрат (ХГ) хлористого N-2-диметиламиноэтил-N-(9-карбэтокси-9,10-дигидроантрил-9)-этилдиметиламмония (**XXI**). Из ЭЭ ксантенкарбоновой-9 к-ты (**XXII**; **XXIII** — к-та) конденсацией с **XVIII** и **XX** получены ЭЭ 9-(2′-диэтиламиноэтил)-ксантенкарбоновой-9 к-ты (**XXIV**) и его диметиламиноэтиловый аналог (**XXV**). Однако при р-ции **XXII** с 2-хлорпропилдиметиламином (**XXVI**) образовался 2-диметиламино-1-метилэтиловый эфир **XXIII** (**XXVII**). Из диметиламида **XXIII** (**XXVIII**) получен 9-диметиламинометилксантен (**XXIX**). **XXVII** обладает спазмолитич. активностью, **XXIX** — антигистаминным и седативным действием. По р-ции Реформатского из 38,8 *г* фенил-2-тиенилкетона, 14 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$ и 17 *г* Zn-стружек в 200 *мл* C_6H_6 (4 часа, кипячение) получен **II**, выход 86%, т. пл. 65—66° (из петр. эф.). Кипячением 3 часа с 6%-ным водн. р-ром $(COOH)_2$ **II** превращен в ЭЭ **III**, выход 83%, т. кип. 135—140°/0,2 *мм*, при гидролизе которого образовалась **III**, т. пл. 136—137° (из петр. эф.). Смесь 40 *г* ЭЭ **III**, 960 *г* 3%-ной HgNa и 500 *мл* спирта кипятили 7 час. и после разбавления водой еще 2 часа; выделена **IV**, выход 78%, т. пл. 147—148° (из петр. эф.); амид, т. пл. 115—116° (из воды). К смеси 10 *г* P_2O_5 и 9 *мл* 85%-ной H_3PO_4 при 145—150° прибавлено 1,5 *г* **IV** и через 5 мин. масса обработана льдом; получен **V**, выход 35%, т. кип. 130—135°/0,1 *мм*, т. пл. 93—94° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 250° (из CH_3COOH); оксим, т. пл. 214° (из водн. сп.). Строение **V** доказано образованием C_6H_5-COOH при его обработке скелетным Ni с последующим окислением $KMnO_4$. При кипячении 1 час смеси 0,45 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* эфира и 7, 8 *г* **V** в 200 *мл* эфира образовался **VI**, выход 85%, т. пл. 133—134° (из лигр.) Р-р 7,2 *г* **VI** в 300 *мл* C_6H_6 насыщен при 0° HBr (газом); остаток после удаления C_6H_6 растворен в 30 *мл* диоксана и обработан 7 *г* $(CH_3)_2NH$ (12 час., ~20°); выделены: ХГ **I**, выход 2,5 *г*, т. пл. 196—197° (из этилацетата-сп.); пикрат (П), т. пл. 150—151° (из сп.); ХГ изомера **I**, выход 2 *г*, т. пл. 150—151° (из этилацетата-сп.); П, т. пл. 129—130° (из сп.). Аналогично из **VII** (т. пл. 88—89°) последовательно получены: ЭЭ β-окси-β,β-ди-2-тиенилпропионовой к-ты, т. пл. 55—56° (из лигр.); ЭЭ β,β-ди-2-тиенилакриловой к-ты, т. кип. 140—145°/ /0,2 *мм*; свободная к-та, т. пл. 137° (из лигр.); **VIII**, т. пл. 118° (из лигр.); амид, т. пл. 126° (из воды). К р-ру 5 *г* 2-ацетилтиофена и 4,2 *г* C_6H_5CHO в 50 *мл* спирта прибавлен C_2H_5ONa (из 0,5 *г* Na и 10 *мл* сп.); через 24 часа (0°) выделено 7,1 *г* **IX**, т. пл. 85—86° (из лигр.). Из 38,3 *г* 2,5-дихлортиофена, 38 *г* C_6H_5COCl и 37,5 *г* $AlCl_3$ в 200 *мл* CS_2 при 15° получено 16,8 *г* **X**, т. кип. 125—130°/0,2 *мм*; ДНФГ, т. пл. 208° (из CH_3COOH). **X** превращен аналогично **VII** в ЭЭ **XI**, т. кип. 150—155°/0,2 *мм*, из которого получена **XI**, т. пл. 115° (из лигр.). Кипячением с 3%-ной HgNa в водн. спирте неочищ. эфир **XI** превращен в неочищ. **XII**, т. пл. 114° (из лигр.). К 1,3 *г* Mg добавлен р-р 10,5 *г* 2-иодтиофена и 7 *г* CH_3J в 50 *мл* эфира; смесь кипятили 4 часа, по охлаждении прибавлен р-р 6 *г* **XIII** в 30 *мл* эфира и через 3 часа после обычной обработки выделены 0,9 *г* 1-окси-1,2-диметилиндена, т. кип. 110°/1 *мм*, т. пл. 84—85° (из лигр.), и 4,5 *г* **XIV**, т. кип. 153—155°/1 *мм*. Кипячением 7 час. с $(CH_3CO)_2O$ **XIV** превращен в **XV**, т. кип. 125°/ /0,6 *мм*, т. пл. 100° (из лигр.). Р-р 0,5 *г* **XV** в 20 *мл* 5%-

XUM

ного спирт. р-ра KOH кипятили 2 часа; получено ~0,3 г XVI; ДНФГ, т. пл. 198° (из CH_3COOH). К р-ру I моля XVII в толуоле прибавлен 1 моль К, через 2 часа смесь нагрета за 0,5 часа до кипения; после добавления 1 моля XVIII и кипячения (3 часа) образовался XIX, выделенный в виде П, т. пл. 104° (из сп.). В тех же условиях из XVII и XX образовался XXI. т. пл. 226° (из этилацетата-сп.); дипикрат, т. пл. 212° (из сп.). Аналогично, из 10 г XXII (т. пл. 58°) и 5,35 г XVIII получен XXIV в виде ХГ полугидрата, выход 41%, т. пл. 106° (из этилацетата); П, т. пл. 151° (из сп.), а из 7,45 г XXII и 4,5 г XX — ХГ полугидрата XXV, выход 34%, т. пл. 194° (из этилацетата-сп.); П, т. пл. 154° (из сп.). При алкилировании 7 г XXII 3,5 г XXVI выделен ХГ XXVII, т. пл. 190° (из этилацетата-сп.); П, т. пл. 161° (из сп.). Из XXII получен XXVIII, выход 71,5%, т. пл. 140° (из водн. сп.), который действием $LiAlH_4$ в эфире (20 час., кипячение) превращен в XXIX, выход 88%, т. пл. 94° (из водн. CH_3OH): ХГ, т. пл. 229—230° (из этилацетата-сп.); П, т. пл. 187° (разл.; из сп.). Часть I см. РЖХим, 1956, 61511. А. Б.

64911. **Вещества с возможной фармакологической активностью. Часть III. 2-замещенные 1-фенилинданы.** Барлтроп, Додсуэрт (Compounds of potential pharmacological interest. Part III. 2-substituted 1-phenylindanes. Barltrop J. A., Dodsworth R. F.), J. Chem. Soc., March, 706—708 (англ.)

Восстановлением 1-оксо-3-фенил-2-инденилуксусной к-ты (I) получены *цис-* и *транс-*формы 1-фенил-2-инданилуксусной к-ты (II). Амид *транс*-II (III) через *транс*-2-(N-карбометокси)-аминометил-1-фенилиндан (IV) превращен в *транс*-2-аминометил-1-фенилиндан (V). Из III получен *транс*-1-фенил-2-инданилацетонитрил (VI), восстановленный затем в *транс*-2-(2′-аминоэтил)-1-фенилиндан (VII). Так же синтезирован 2-диэтиламиноэтиловый эфир II (VIII). К смеси 55 г I, 900 *мл* CH_3COOH и 130 г амальгамированного Zn при кипении прибавлен за 1,5 часа 1 *л* конц. HCl; получена II, выход 95%, т. пл. 105—140°, из которой кристаллизацией из спирта выделены 22,9 г *транс*-II, т. пл. 157—158° (из сп.), и 18 г *цис*-II, т. пл. 111—115° (из толуола); III, т. пл. 173—174° (из сп.). К CH_3ONa (из 1 г Na и 30 *мл* CH_3OH) прибавлен р-р 4,7 г III в 500 *мл* CH_3OH, затем 3,2 г Br_2, смесь нагревали (15 мин., 60—70°) и выделили 3,9 г IV, т. пл. 103—104,5° (из сп.). При сухой перегонке смеси 2,9 г IV и 11 г $Ca(OH)_2$ образуется V, т. кип. 90—120°/0,15 *мм*; хлоргидрат. т. пл. 312—313° (из сп.-этилацетата). Перегонкой смеси 13 г III и 4 г P_2O_5 получено 5 г VI, т. кип. 210—212°/10 *мм*, 200—200,5°/7 *мм*. К 5 г VI в 75 *мл* кипящего спирта прибавляют 11 г Na; выделен VII; хлоргидрат, т. пл. 154—157° (из этилацетата); *n*-толуолсульфонат, т. пл. 135,5—136,5° (из водн. сп.). При кипячении (3 часа) 3,2 г 2-диэтиламиноэтилхлорида и 6 г *транс*-II в 40 *мл* *изо*-C_3H_7OH образуется хлоргидрат VIII, выход 70%, т. пл. 127—130° (из этилацетата). А. Б.

64912. **Синтез и исследование 2-фенилиндандиона-1,3.** Халецкий А. М., Колесова М. Б., Метрикина Р. М., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 760—762

Получен 2-фенилиндандион-1,3 (I), обладающий при отсутствии токсичности способностью быстро препятствовать свертыванию крови. При конденсации фталевого ангидрида с $C_6H_5CH_2COOH$ в присутствии CH_3COONa образуется бензальфталид (выход 78%), который при действии р-ра C_2H_5ONa в спирте превращается в I, выход 100%, т. пл. 145°. Я. К.

64913. **Алкенилирование литийалкенилами. Часть XII. Производные дигидронафталина и индена.** Брауде, Эванс (Alkenylation with lithium alkenyls. Part XII. Dihydronaphthyl and indenyl derivatives. Braude E. A., Evans E. A.), J. Chem. Soc., 1955, Oct. 3337—3341 (англ.)

4-хлор-1,2-дигидронафталин (I), полученный из α-тетралона (II) и PCl_5, действием Li превращен в 1-литий-3,4-дигидронафталин (III), из которого кароксилированием получена 3,4-дигидронафтойная-1 к-та (IV). Аналогично 3-хлор-1,2-дигидронафталин (V), полученный из β-тетралона (VI), при действии Li и CO_2 дает 3,4-дигидронафтойную-2 к-ту (VII). 3-хлоринден (VIII) не взаимодействует с Li, в 2-хлориндене (IX) реагирует CH_2-группа, последующей р-цией с CO_2 получают 2-хлор-3-карбоксиинден (X). 450 г CrO_3 в 230 *мл* воды и 1,2 *л* CH_3COOH за 3 часа добавляют к 240 г тетралина в 1,3 *л* лед. CH_3COOH при 12°, оставляют при 12° на 6 час. затем при ~18° на 10 дней, разбавляют 8 *л* воды, экстрагируют эфиром II, выход 28%, т. кип. 129—135°/12 *мм*, $n^{21}D$ 1,5675. 50 г II добавляют при охлаждении к 84 г PCl_5, перемешивают 12 час. при 20°, выливают в 1 *л* льда и эфиром извлекают I, выход 36%, т. кип. 59°/10^{-3} *мм*, 50—51°/10^{-4} *мм*, $n^{20}D$ 1,5978, $n^{23}D$ 1,5952, и 16 г 1,1-дихлортетрагидронафталина, т. кип. 76—82°/10^{-5} *мм*, 10 г I в 25 *мл* эфира добавляют медленно к 1 г Li в 450 *мл* эфира, кипятят 66 час., выливают в 600 г твердого CO_2, получают IV, выход после возгонки при 10^{-5} *мм* 12%, т. пл. 120—122° (из петр. эф.); соль с бензиламином (XI), т. пл. 145—146° (из этилацетата + + сп.). 0,2 г IV с 0,05 г 10%-ного Pd/C при 290—300° за 5—6 час. в токе N_2 дают нафталин, выход 68%. 3,8 г $CHON(CH_3)_2$ в 25 *мл* эфира медленно прибавляют к III (0,8 г Li и 7,5 г I) в 300 *мл* эфира при 0°, перемешивают при 18—20° 2 часа, обрабатывают 300 *мл* насыщ. NH_4Cl, получают 2,4 г продукта, т. кип. 135—145° (т-ра бани)/10^{-5} *мм*, из которого получен 2,4-динитрофенилгидразон 3,4-дигидро-1-нафтальдегида (хроматографирование на Al_2O_3), т. пл. 203—204° (из $CH_3COOC_2H_5$ + CH_3OH). 56 г VI (Birch, J. Chem. Soc., 1944, 430) добавляют за 15 мин. к 100 г PCl_5, после 3 час. перемешивания при 18—20° выливают в 1 *л* льда, получают V, выход 34%, т. кип. 60°/0,1 *мм*, $n^{21}D$ 1,5870. При кипячении 24 часа 10 г V, 1 г Li и 400 *мл* эфира и последующем карбоксилировании получают VII, выход 8%, т. пл. 118° (возгонка при 10^{-4}/*мм*, из петр. эф.); соль с XI, т. пл. 154—155° (из $CH_3COOC_2H_5$). 95 г сухого Cl_2 пропускают 1,5 часа в хорошо охлажд. р-р 156 г индена в 400 *мл* CCl_4, получают 185 г 1,2-дихлориндана (XII), т. кип. 86—90°/2 *мм*, $n^{23}D$ 1,5715. 75 г XII нагревают 5 час. при 225—235°, получают 35 г IX, т. кип. 100—104°/11 *мм*, $n^{23}D$ 1,5823. 12 г IX кипятят 112 час. с 1,4 г Li и 450 *мл* эфира, выливают на 600 г CO_2, получают 3,1 г X, т. пл. 184—185° (из бзл.); метиловый эфир (из X и CH_2N_2), т. пл. 47° (из пентана при —60°). 60 г инданона-1 в 30 *мл* C_6H_6 прибавляют за 1 час при охлаждении к 100 г PCl_5 в 50 *мл* C_6H_6, через 3 часа выливают в 500 г льда, экстракцией эфиром и разгонкой получают 35 г VIII, т. кип. 109—110°/16 *мм*, $n^{23}D$ 1,5808. Строение полученных соединений подтверждено УФ-спектрами. Приведены ИК-спектры III, IV, VIII—X. Часть XI см. РЖХим, 1956, 46827. Е. Д.

64914. **Конденсация фталевого ангидрида с различными ароматическими соединениями путем реакции Фриделя — Крафтса. VII. *o*-(Монохлор-1-нафтоил)-бензойные-2 кислоты и 4-хлор-1,8-фталоилнафталин. VIII. 4-бром-1,8-фталоилнафталин и 4-амино-1,8-фталоилнафталин.** Цунода (無水フタル酸と芳香族化合物のフリーデル.クラスツ反應による縮合生成物に關する研究.第7報. 1-ナフトイル-2-ベンゾエ酸のモノクロル化物及び 4-クロルー 1,8-フタロイルナフタリンについて.第8報.4-ブロム-1,8-フタロイルナフタリン及び4-アミノ1,8-フタロイルナフタリンについて.角田隆弘), 有機合成化學協會誌, Юки госей кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1953, 11, № 3, 108—110, 111—113 (япон.)

Сообщение VII. *o*-(5,1-$H_2NC_{10}H_6CO)C_6H_4COOH$ диазотирована $NaNO_2$ в разб. HCl и затем хлорированием с CuCl превращена в *o*-(5,1-$ClC_{10}H_6CO)C_6H_4COOH$ (I), т. пл. 178—179°, идентифицированную по т-ре плавления смешанной пробы с продуктом прямого хлорирования по методу Джонсона *o*-(1-$C_{10}H_7CO)C_6H_4COOH$. **I**, а также *o*-(4,1-$ClC_{10}H_6CO)C_6H_4COOH$, при сплавлении с $AlCl_3$ (5—20 мин., 190°) дают 4-хлор-1,8-фталоилнафталин, т. пл. 193—194°, превращенный действием конц. H_2SO_4 в 4′-хлор-1,2-бензантрахинон, т. пл. 226—226,5°.

Сообщение VIII. Из *o*-(5,1-$BrC_{10}H_6CO)C_6H_4COOH$ при сплавлении с $AlCl_3$ 20 мин. при 180—190° получен 4-бром-1,8-фталоилнафталин, т. пл. 209—210°, который нагреванием в течение 10 час. при 210—220° в запаянной трубке с 28%-ным NH_4OH и кристаллич. $CuSO_4$, превращен в 4-амино-1,8-фталоилнафталин, т. пл. 231—232°, ацетилированный $(CH_3CO)_2O$ в 4-ацетильное производное, т. пл. 245—246°, и после диазотирования $NaNO_2$ в 95%-ной H_2SO_4 переведенный в 1,8-фталоилнафталин, т. пл. 173—174°.

Chem. Abstrs, 1954, 48, 3328e. Joshioka J. G.

64915. Изучение продуктов конденсации 2-нафтола с гексаметилентетрамином. Б е р к, К о л б е з е н, Р е й н о л д с, Ш о р т (Study of 2-naphthol-hexamethylenetetramine condensation products. B u r k e W. J., K o l b e z e n M. J., R e y n o l d s R. J., S h o r t G. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 805—808 (англ.)

С целью подтверждения структуры продукта конденсации $(CH_2)_6N_4$ с 2-нафтолом в кипящем спирте — *бис*-(2-нафтоксиметил)-амина (I) (см. Galimberti P., Erba C., Gazz. chim. ital., 1947, **77**, 375) проведено ацетилирование **I** $(CH_3CO)_2O$ в пиридине. В случае обработки реакционной смеси (через 4 дня, ~20°) петр. эфиром получают N-ацетил-**I** (II), выход 75%, т. пл. 150—151° (из бзл.-петр. эф.; 3 : 1); при добавлении (через 2 дня, ~20°) CH_3OH и через 30 мин. воды, получают N,N-*бис*-(2-окси-1-нафтилметил)-ацетамид (III), выход 99%, т. пл. 194—196° (из CH_3OH). Ранее описанный продукт ацетилирования **I** (см. ссылку выше) является, вероятно, смесью **II** и **III**. При кипячении 2 *г* **II** с 275 *мл* спирта и 3 *мл* CH_3COOH 25 мин. образуется **III**, выход 90%. Строение **III** подтверждается его ацетилированием в диацетильное производное (IV), выход 67%, т. пл. 140—142° (из CH_3OH-воды), которое в щел. среде превращается в **III**, полученное также встречным синтезом. При смешении 2-оксинафтальдегида-1 с 1-аминометилнафтолом-2 (по 0,0174 моля) в эфире получают соответствующее шиффово основание (V), выход 47%, т. пл. 221° (разл.); хлоргидрат, т. пл. 208—210° (разл., из ацетона-CH_3OH), (ср. Duff J. C., Bills E. J., J. Chem. Soc., 1934, 1305); 5 *г* **V** в 200 *мл* CH_3OH и 7,5 *мл* конц. HCl гидрируют (2,7 *ат* H_2) над 250 *мг* Pt (из PtO_2) до хлоргидрата *бис*-(2-оксинафтилметил-1)-амина (VI-основание), выход 83%, т. пл. 207—209° (разл., из CH_3OH-бзл.). Ацетилированием **VI** получают **IV**, выход 99%, превращенный действием KOH в CH_3OH в **III**. Ацетилирование **V** ведет к диацетату **V**, выход 73%, т. пл. 143—145° (из бзл.), из которого гидрированием над Pt (из PtO_2) в этилацетате также получают **III**, выход 98%. При попытке синтезировать **III** кипячением (6 час.) р-ра 0,1 моля 2-нафтола, 0,1 моля CH_2O и 0,05 моля CH_3CONH_2 в 120 *мл* CH_3OH получен *бис*-(2-оксинафтил-1)-метан, выход 84%. **I** (2 *г*) при кипячении с 40 *мл* $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ и 4 *г* H_3BO_3 (2 часа) перегруппировывается в **VI**, выход 83% (аналогично перегруппировке **II** и **III**); при кипячении **I** с C_4H_9OH и конц. HCl также образуется **VI**, выход 68%. Т. А.

64916. Соединения с потенциальной активностью против облучения летальными дозами. VI. Гомологи 2,3-диоксинафталина. Б ы у - Х о й, Л а в и (Compounds with potential activity against lethal radiations. VI. Homologs of 2,3-dihydroxynaphthalene. B u u - H o i N g. Ph., L a v i t D e n i s e), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 21—23 (англ.)

С целью изыскания средств защиты от лучевой болезни синтезированы 1-метил-(I), 6-этил-(II), 6-*н*-пропил-2,3-диоксинафталин (III), 1-аллил-2-окси-3-метоксинафталин (IV), 2-(2,3-диоксинафтил-6)-хинолин (V), 3-метил-2-(2,3-диоксинафтил-6)-хинолин (VI) и 6-оксидинафт-(2,1—2′,3′)-фурандион-8,13 (VII). Смесь 45 *г* 2,3-диметоксинафталина (VIII) (т. кип. 182°/17 *мм*), 25 *г* $HCON(CH_3)_2$ и 42 *г* $POCl_3$ нагревали 6 час. при 100°, прибавили конц. водн. р-р CH_3COONa и кипятили 30 мин.; получено 12 *г* 1-формил-2,3-диметоксинафталина (IX), т. кип. 214—215°/15 *мм*, т. пл. 79° (из сп.); тиосемикарбазон, т. пл. 221° (из CH_3COOH). Нагреванием 7,7 *г* **IX**, 3 *г* 95%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, 100 *мл* $HOCH_2CH_2OH$ и 3 *г* KOH получено 6,5 *г* 1-метил-2,3-диметоксинафталина (X), т. кип. 177°/16 *мм*, т. пл. 66° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 82° (из сп.). При нагревании **X** с $C_5H_5N \cdot HCl$ 10 мин. образуется **I**, выход 90%, т. пл. 106° (из C_6H_{12}). Строение **IX** подтверждено его р-цией с $C_6H_5CH_2CN$ в теплом спирте с 20%-ным NaOH с образованием 1-фенил-2-(2,3-диметоксинафтил-1)-акрилонитрила, т. пл. 149° (из сп.), из которого при нагревании с $C_5H_5N \cdot HCl$ образовался 3-фенил-8-окси-5,6-бензкумарин, т. пл. 231° (из водн. CH_3COOH). Реакционная способность орто-положения доказана также тем, что при нагревании смеси 7,8 *г* 2-окси-3-метоксинафталина (XI) (т. пл. 108°), р-ра 3 *г* KOH в 30 *мл* спирта и 7 *г* $CH_2{=}CHCH_2Br$ (30 мин., кипячение) образовался не аллиловый эфир **XI**, а **IV**, выход 5 *г*, т. кип. 197—198°/15 *мм*, т. пл. 80° (из петр. эф.). Из 20 *г* **VIII**, 9,5 *г* CH_3COCl в 125 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 16 *г* $AlCl_3$ получено 16 *г* 6-ацетил-2,3-диметоксинафталина (XII), т. кип. 237—238°/16 *мм*, т. пл. 109° (из сп.). Кетон **XII** восстановлен действием $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в 6-этил-2,3-диметоксинафталин, т. кип. 200°/20 *мм*, т. пл. 113° (из сп.). Деметилированием последнего получен **II**, т. пл. 145° (из бзл.). Аналогично получены: 6-пропионил-2,3-диметоксинафталин (XIII), т. кип. 243—244°/17 *мм*, т. пл. 102° (из сп.); 6-*н*-пропил-2,3-диметоксинафталин, т. кип. 206—207°/18 *мм*, т. пл. 79° (из сп.); **III**, т. пл. 136° (из бзл.). Кипячением 25 час. р-ра 4 *г* **XII**, 2,8 *г* изатина и 3 *г* KOH в 30 *мл* спирта получено 5,8 *г* 2-(2,3-диметоксинафтил-6)-цинхониновой к-ты, т. пл. 244° (из сп.), которая при нагревании выше т-ры плавления превращается в 2-(2,3-диметоксинафтил-6)-хинолин (XIV), выход 90%, т. пл. 164° (из сп.); монопикрат, т. пл. 203° (из сп.). Деметилированием **XIV** превращен в **V**, т. пл. 281° (из сп.). Аналогично из **XIII** получены: 3-метил-2-(2,3-диметоксинафтил-6)-цинхониновая к-та, т. пл. 286° (из сп.); пикрат 3-метил-2-(2,3-диметоксинафтил-6)-хинолина, т. пл. 155° (из сп.); **VI**, т. пл. 220° (из бзл.; сольват, т. пл. 126°). Р-р 1 *г* **XI** и 1,3 *г* 2,3-дихлорнафтохинона-1,4 в 10 *мл* пиридина кипятили 15 мин.; выделено 1,2 *г* 6-метоксидинафт-(2,1—2′,3′)-фурандиона-8,13, т. пл. 283° (из $C_6H_5NO_2$), который деметилирован в **VII**, т. пл. 345° (из $C_6H_5NO_2$). Сообщение V см. РЖХим, 1956, 46924. А. Б.

64917. О некоторых продуктах превращения гидроперекиси тетралина. К а м н е в а А. И., С а л м и н ь Л. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 449—451

Перегонкой окисленного тетралина (114—116°/1,5 *мм*) выделен 3,4-дигидро-1,2-нафтохинон (I), n^{20} *D* 1,5460, d_4^{20} 1,1515. При добавлении к р-ру **I** в спирте 2,4-динитрофенилгидразина выпадает моно-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 137—138°, через 2 дня выделен дигидразон, т. пл. 260°, т. пл. монофенилгидразона 132°. Взаимодействием **I** с *o*-фенилендиамином образуется хиноксалиновое производное, т. пл. 152,5°. Из **I** после хранения на воздухе в течение 3 месяцев перегонкой в вакууме выделена β-*o*-карбоксифенилпропионовая к-та,

XUM

образовавшаяся в результате окислительно-гидролитич. расщепления I. С. И.

64918. Гидрирование пурпурогаллина и его производных. Уокер (Hydrogenation of purpurogallin and its derivatives. Walker Gordon N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6699—6702 (англ.)

При гидрировании пурпурогаллина (I) получен 6,7, 8,9-тетрагидропурпурогаллин (II), который действием CH_2N_2 превращен в 2,3,4-триметоксибензсуберанол-6-он-5 (III). Строение III доказано окислением его в 2, 3,4-триметоксибензсуберандион-5,6 (IV). Из III в разных условиях гидрирования получены 2,3,4-триметоксибензсуберандиол-5,6 (V) и 2,3,4-триметоксибензсуберанол-6 (VI). При дегидратации V превращается в 2, 3,4-триметоксибензсуберанон-6 (VII). Действием CH_2N_2 на I получен 2,3,6-триметилпурпурогаллин (VIII), при гидрировании которого в различных условиях выделены 2,3,6-триметокси-4-оксибензсуберанон-5 (IX), 2,3,6-триметокси-4,5-диоксибензсуберан (X) и 2,3,6-триметокси-4-оксибензсуберан (XI). При действии на I или VIII $(CH_3)_2SO_4$ образуется с плохим выходом тетраметилпурпурогаллин (XII). В процессе гидрирования тетраацетата I (XIII) отщепляется одна ацетильная группа и образуется 2,3,6-триацетокси-4-оксибензсуберан-5(XIV), полученный также из II. Изучены УФ-спектры синтезированных в-в. Из 10 *г* I в 200 *мл* этилацетата и 200 *мл* спирта (5 *г* 10%-ного Pd/C, 2,5 *ат* H_2, 80°, 3 часа) получен II, выход 75%, т. пл. 230—232° (разл.; из этилацетата). Из 8,8 *г* II в 300 *мл* CH_3OH и эфир. р-ра 5 *г* CH_2N_2 получен монометиловый эфир II, т. пл. 202—204° (из этилацетата), который при вторичном метилировании в тех же условиях превращен в III, выход 27%, т. пл. 109—111° (из C_6H_{12}). Из 0,2 *г* III в 5 *мл* CH_3COOH и 1 *г* Bi_2O_3 (10 мин., 100°) получено 0,1 *г* IV; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 179—181° (из сп.-этилацетата). При гидрировании 1 *г* III в 200 *мл* этилацетата в указанных выше условиях образовалось 0,95 *г* V, т. пл. 178—181° (из этилацетата); при гидрировании в лед. HC_3COOH выделен VI, т. пл. 98,5—99,5° (из C_6H_{12}). Смесь 0,8 *г* V и 20 *мл* 50%-ной H_2SO_4 нагревали 0,5 часа при 100°; получено 0,75 *г* VII; ДНФГ, т. пл. 176,5—177,5°. Из 22 *г* I и 15 *г* CH_2N_2 в 1,5 *л* эфира получен VIII, выход 69%, т. пл. 175,5—178° (из CH_3OH). Исчерпывающее метилирование I или VIII привело к XII, т. пл. 92—93° (из эф.-C_6H_{12}). При гидрировании 2,3 *г* VIII в этилацетате при 25° с Pd/C образовалось 2,3 *г* IX, т. пл. 86—88° (из C_6H_{12}); ДНФГ, т. пл. 156—158° (из сп.). В тех же условиях, но при 80° из VIII получен X, т. пл. 129—131° (из C_6H_{12}), а в лед. CH_3COOH при 80° из 2,7 *г* VIII выделено 1,4 *г* XI, т. кип. 150—165°/0,65 *мм*, т. пл. 91—93,5° (из C_6H_{12}-этилацетата). Из 1,7 *г* I и смеси 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* CH_3OH (1 час, кипячение) получено 1,3 *г* триацетилпурпурогаллина, т. пл. 160—162° (из этилацетата); при кипячении же I с $(CH_3CO)_2O$ 2,5 часа образуется XIII, т. пл. 188—190° (из этилацетата). Гидрированием 2,2 *г* XIII в 200 *мл* этилацетата при 80° с Pd/C получено 0,6 *г* XIV, т. пл. 169,5—171° (из CH_3OH). XIV получен также кипячением (1 час) II с $(CH_3CO)_2O$. А. Б.

64919. Исследование моноацетиленового производного диоксидигидроантрацена. Рио, Корню (Étude d'un diquinol anthracénique monoacétylénique. Rio Guy, Cornu Pierre-Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 4, 523—526 (франц.)

При действии HCl (к-ты) и смеси H_2SO_4 с $(C_4H_9)_2O$ на 9,10-диокси-9-фенилэтинил-10-фенил-9,10-дигидроантрацен (I) образуется в результате анионотропных перегруппировок (см. РЖХим, 1956, 28997) 9-дихлорстирил-10-фенилантрацен (II), т. пл. 248—249° и 9-сульфодиоксистирил-10-фенилантрацен (III R = C_6H_5), т. пл. 211—212°. II отщепляет хлор под действием Zn в спирте с образованием 9-фенилэтинил-10-фенилантрацена, III восстанавливается KJ и CH_3COOH в 9-фенацил-10-фенилантрацен (IV), т. пл. 262—263°; оксим, т. пл. 236—237°. При действии на I CH_3OH и H_2SO_4 образуется 9-метоксифенацил-10-фенилантрацен (V), т. пл. 175—176°, оксим, т. пл. 247—248°. I с этиленгли-

R–…–$CO{=}COR$, SO_2 III; R–…–$CH(OCH_2CH_2OH)COR$ VI

колем и H_2SO_4 образует в-во (VI R = C_6H_5), т. пл. 176—177°; при действии H_2SO_4 в диоксане на I образуется 9-оксифенацил-10-фенилантрацен (VII), содержащий ~0,1 моля кристаллизационного диоксана. Строение VII подтверждается следующими р-циями: восстановление CH_3COOH и KJ ведет к IV, содержит 2 подвижных атома H (по Церевитинову), окисление воздухом приводит к 9-фенилглиоксалил-10-фенилантрацену, с $SOCl_2$ VII образует 9-хлорфенацил-10-фенилантрацен (VIII). С CH_3COOH I перегруппировывается в 9-фенацилиден-10-фенил-9,10-дигидроантранол-10 (IX), т. пл. 205—206°. Строение IX подтверждено его спектром, а также образованием VIII при действии HCl в CH_3COOH и получением V при р-ции с CH_3OH + H_2SO_4; при р-ции IX с CH_3COOH + KCl образуется 9-ацетофенацил-10-фенилантрацен, т. пл. 228—229°. С. И.

64920. Мезо-дифенилированный β,β'-антрадиол. Фуксоны и их производные. Этьенн, Бурдон (β,β'-Anthradiol mésodiphénylé. Fuchsones et dérivés correspondants. Étienne André, Bourdon Jean), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 380—389 (франц.)

В продолжение прежних работ (C. r. Acad. Sci., 1952, **234**, 338; **235**, 70; РЖХим, 1955, 13975) исследованы р-ции превращения 9,10-дифенил-3,9-диокси-2-кето-2,9-дигидроантрацена (I) (полученного фенилированием 2,3-диокси-9,10-антрахинона (II)) в различные производные I, действие HCl (к-ты) на I, а также и на другие фуксоны того же ряда и действие галогенов на 9,10-дифенил-2,3-антрадиол (III). При пропускании HCl (газа) через суспензию 0,012 *г* I в CH_3OH получен 9,10-дифенил-9-метокси-3-окси-2-кето-2,9-дигидроантрацен (IV), выход 0,005 *г*, т. пл. 235° (из бзл.); последний получают также кипячением (30 мин.) 9,10-дифенил-9,10-диметокси-2,3-диокси-9,10-дигидроантрацена (V) с C_6H_6, выход 78%. Действием на 1 *г* I 10 *г* KOH и 10 *мл* CH_3J (кипячение 2—3 часа, затем растворяют в сп. и упаривают) синтезирован 9,10-дифенил-3,9-диметокси-2-кето-2,9-дигидроантрацен (VI), выход 60%, т. пл. 254° (из сп.). Аналогично получают VI с выходом 65% из IV. 0,1 *г* I суспендируют в 1 *мл* CH_3OH, содержащего 0,25% конц. H_2SO_4 (30 мин.), затем осаждают диизоамиловым эфиром из эфир. р-ра и получают V, выход 60%, т. пл. 260—270°, а с HJ в присутствии CH_3COOK получают III. Аналогично III, из VI получают 9,10-дифенил-3-метокси-2-оксиантрацен (VII), который при ацетилировании превращается в 9,10-дифенил-3-метокси-2-ацетоксиантрацен (VIII), т. пл. 226° (из *н*-C_3H_7OH). Метилированием 0,1 *г* III 0,4 *г* $(CH_3)_2SO_4$ (10 мин.) в 2 *мл* CH_3OK (5 *г* K в 150 *мл* CH_3OH) получают 9,10-дифенил-2,3-диметоксиантрацен (IX), выход 37%, т. пл. 265° (из толуола); ацетилированием III $(CH_3CO)_2O$ синтезируют 9,10-дифенил-2,3-диацетоксиантрацен (X), выход 68%, т. пл. 223—224° (из CH_3COOH). С *о*-фенилендиамином (XI) III дает 2,3-(1',4'-дифенил-2',3'-нафто)-9,10-дигидрофеназин (XII). При действии HCl+ +CH_3COOK на 9,10-дифенил-9-окси-2-кето-2,9-дигидроантрацен (XIII) и на I образуются соответственно 9,10-дифенил-1-хлор-2-кето-1,2-дигидроантрацен (XIV) и 9,10-дифенил-1-хлор-3-окси-2-кето-1,2-дигидроантрацен (XV). В ионизированных р-рителях XIV и XV самопроизвольно превращаются в соответственно 9,10-дифенил-

1-хлор-2-оксиантрацен (**XVI**) и 9,10-дифенил-1-хлор-2,3-диоксиантрацен (**XVII**). Строение **XIV** и **XV** подтверждено анализом УФ-спектров. Спектроскопически исследована скорость образования **XIV** и **XV** и превращения их в **XVI** и **XVII**. Предложен механизм р-ции образования **XIV** и **XV** из **I** и **XIII**, протекающий (р-ция идет быстро) через фуксониевые соли; затем гидроксил в *мезо*-положении отщепляется, давая соответствующие карбониевые ионы, которые после аллильной перегруппировки и фиксации атома хлора превращаются в **XIV** и **XV**. Последующая енолизация **XIV** и **XV** в **XVI** и **XVII** протекает гораздо медленнее. **XVII** с $(CH_3CO)_2O$ дает 9,10-дифенил-1-хлор-2,3-диацетоксиантрацен (**XVIII**), выход 55%, т. пл. 190°, затем 208—210° (из CH_3COOH). Хлоркетон **XV** не обнаруживает р-ций карбонила: при действии $C_6H_5NH_2$ превращается в 9,10-дифенил-1-анилино-2,3-диоксиантрацен (**XIX**), а при действии $C_6H_5NHNH_2$ — в 9,10-дифенил-1-хлор-2-фенилгидразино-2,3-диокси-1-2-дигидроантрацен (**XX**). Последний при нагревании превращается в 9,10-дифенил-2-фенилазо-3-оксиантрацен (**XXI**), который ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ (100°, следы конц. H_2SO_4) и получают 9,10-дифенил-2-фенилазо-3-ацетоксиантрацен (**XXII**), выход 73%, т. пл. 197° (из CH_3COOH). Хлоркетон **XV** с **XI** дает 1,2-(1′,4′-дифенил-2′,3′-нафто)-4-оксифеназин (**XXIII**). При пропускании Cl_2 через суспензию 0,5 *г* **III** в 5 *мл* CH_3COOH (10 мин.) и осаждении 1,7 *мл* 15%-ной HCl получают дигидрат 9,10-дифенил-1,4-дихлор-2,3-дикето-1,2,3,4-тетрагидроантрацена (**XXIV**), выход 0,15 *г*, т. пл. 162—164° (осаждают водой из р-ра в CH_3COOH), а при действии 1,21 *мл* р-ра Br_2 (42 *г/л* на 0,116 *г* **III** (2 часа) получают 9,10-дифенил-1-бром-3-окси-2-кето-1,2-дигидроантрацен (**XXV**), выход 25%, т. пл. 230° (из CH_3COOH). *о*-(3,4-диоксибензоил)-бензойную к-ту получают по ранее описанному методу (Waldmann, J. prakt chem., 1938, **150**, 99), выход 46%, т. пл. 220—221°. Из этой к-ты аналогично синтезируют **II**, выход 96%, т. пл. 393—394° (сублимация). **II** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ с добавкой H_2SO_4 и получают 2,3-диацетил-9,10-антрахинон (**XXVI**), выход 81%, т. пл. 213°. Из C_6H_5MgBr (из 12 *г* Mg и 70 *мл* C_6H_5Br в 240 *мл* эфира) и 10 *г* **XXVI** в 400 *мл* C_6H_6 получают **I**, выход 61%, т. пл. 295—296° (из хлф.). 1 *г* **I**, 20 *мл* CH_3COOH, 1*г* KJ и 2 *г* гипофосфита Na кипятят 0,5 часа, затем прибавляют 25 *мл* воды, выход **III** колич., т. пл. 226°, затем 241° (из бзл.); с 1 молекулой C_6H_6 т. пл. ~220°. На воздухе **III** окисляется в 9,10-дифенил-3-оксиантрахинон-1,2. Аналогично (кипячение 10 мин.) из **VI** получают **VII**, выход 97% (неочищ.), т. пл. 199° (из циклогексана). **VII** легко окисляется на воздухе в соответствующий антрахинон, т. пл. 223—224° (из CH_3COOH). Смесь 0,1 *г* **III** и 0,045 *г* **XI** нагревают 5 мин. при 160—170°, экстрагируют эфиром, затем прибавляют 0,75 *мл* C_6H_6 и 0,25 *мл* циклогексана, эфир отгоняют, получают **XII**, выход (неочищ.) ~56%, т. пл. 300—315° (из бзл.+ +циклогексан); 260° (с 1 молекулой циклогексана). Десольватированный **XII** неустойчив. 0,1 *г* **XIII** обрабатывают 0,5 *мл* CH_3COOH, содержащей 3% HCl. Через 15 мин. отделяют **XIV**, выход 0,027 *г*, т. пл. 199—200° (из эф. + изопропиловый эфир). **XIV** уже в реакционной среде (вследствие наличия CH_3COOH) быстро превращается в **XVI**. К 1 *г* **I** за 15 мин. частями по 0,5 *мл* прибавляют 4,5 *мл* CH_3COOH, содержащей 3% HCl (охлаждение). Через 10 мин. промывают CH_3COOH, затем изопропиловым эфиром получают **XV**, выход 84% (неочищ.), т. пл. 227° (из бзл.). 0,01 *г* **XV** кипятят с CH_3COOH, содержащей 0,01 *г* KJ и 0,02 *г* гипофосфита Na. Водой осаждают **III**. Через суспензию 0,1 *г* **I** в 5 *мл* CH_3COOH при 10° 45 мин. пропускают сухой HCl. Водой осаждают **XVII**, выход 54% (неочищ.), т. пл. 234° (из бзл. + циклогексан). 0,011 *г* **XV** растворяют в 5 *мл* спирта (нагревание). Через 24 часа (~20°) осаждают водой, затем извлекают эфиром **XVII**, выход 45%. 0,1 *г* **XV** растворяют в 0,5 *мл* $C_6H_5NH_2$. Через 0,5 часа экстрагируют эфиром, отгоняют, к остатку прибавляют 0,5 *мл* C_6H_6, получают **XIX**, выход 61% (неочищ.), т. пл. 239° (из бзл.). К 0,038 *г* **XV** и 0,5 *мл* эфира прибавляют 0,03—0,05 *г* $C_6H_5NHNH_2$. Через 2 мин. отделяют **XX**, выход 80%, т. пл. 194—195° (неочищ.); весьма неустойчив. 0,055 *г* **XX** в 1 *мл* этиленгликоля нагревают 2 мин. при 130°. Выпадает **XXI**, выход 80% (неочищ.), т. пл. 277° (этиленгликоль). Смесь 0,15 *г* **XV**, 0,146 *г* **XI** и 0,16 *г* Na_2CO_3 нагревают 2 мин. при 125—130°, извлекают эфиром, к экстракту прибавляют 1,5 *мл* CH_3COOH, эфир отгоняют, получают **XXIII**, выход 23%, т. пл. 279—280° (из CH_3COOH). Е. К.

64921. Синтез полициклических соединений. I. Новый синтез алкилфенантренов. Б а р д х а н, Н а с и п у р и (Synthesis of polycyclic compounds. Part I. A new synthesis of alkylphenanthrenes. B a r d h a n J. C., N a s i p u r i D.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 350—354 (англ.)

Описан синтез фенантрена (**I**) и его алкилпроизводных. Конденсация этилового эфира (ЭЭ) β-оксопимелиновой к-ты (**II**) (получен из $ClCO(CH_2)_3COOC_2H_5$ (**III**)) с $C_6H_5CH_2CH_2Br$ (**IV**) приводит к ЭЭ β-оксо-α-фенилэтилпимелиновой к-ты (**V**), циклизующемуся при обработке H_2SO_4 в γ-(2-карбокси-3,4-дигидро-1-нафтил)-масляную к-ту (**VI**). Циклизацией диэтилового эфира **VI** (**VII**) с последующим гидролизом получен 1,2,3,4,9,10-гексагидро-1-оксофенантрен (**VIII**); при восстановлении **VIII** и последующем дегидрировании Se образуется **I**. Дегидрированием **VII** при помощи S с последующим гидролизом получена γ-(2-карбокси-1-нафтил)-масляная к-та (**IX**); при обработке **IX** $(CH_3CO)_2O$ образуется 1,2,3,4-тетрагидро-1-оксофенантрен (**X**). При замене **IV** на 2-*м*-$CH_3C_6H_3CH_2CH_2Br$ (**XI**) получен 7-метил-**X** и 7-метил-**VIII**. При р-ции последнего с CH_3MgJ, дегидратации полученного спирта и последующем дегидрировании синтезирован 1,7-диметил-**I**. Аналогично из 7-метил-**X** и C_2H_5MgBr получен 1-этил-7-метил-**I**. Подобным образом 2-*о*-$CH_3C_6H_3CH_2CH_2Br$ (**XII**) через промежуточный 5-метил-**VII** дает 8-метил-**VIII**, превращенный затем в 1-этил-8-метил-**I**. При циклизации 5-метил-**VII** с последующим этилированием и гидролизом получен 2-этил-8-метил-**VIII**, превращенный в 2-этил-1,8-диметил-**I**. 5-метил-**VII** может быть превращен также в 8-метил-, 2,8-диметил- и 8-метил-2-изопропил-**X**. Последний аналогично **VIII** дает 1-метил-7-изопропил-**I**. 89 *г* **III** в 200 *мл* эфира добавляют при охлаждении к Na-ацетоуксусному эфиру (из 65 *мл* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$), оставляют на ~12 час., кипятят 30 мин. и обрабатывают 3 н. H_2SO_4, выход ЭЭ гептандион-4,6-дикарбоновой-1,5 к-ты (**XIII**) 90 *г*, т. кип. 152—153°/3 *мм*. При действии C_2H_5ONa на **XIII** образуется чистый **II** с плохим выходом. К р-ру C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na, 40 *мл* спирта) при 0° добавляют 27,2 *г* **XIII**, оставляют на ~12 час., добавляют 18,5 *г* **IV**, нагревают 20 час. при 90—92°, разбавляют водой, подкисляют и экстрагируют эфиром 15 *г* **V**, т. кип. 190—193°/4 *мм*. 5 *г* **V** постепенно добавляют при —10° к 30 *мл* конц. H_2SO_4, перемешивают 3 часа, выливают на лед и экстрагируют эфиром; остаток после отгонки эфира гидролизуют KOH (3 *г*, 3 *мл* воды и 30 *мл* спирта) и выделяют **VI**, выход неочищ. 3 *г*, т. пл. 138° (из разб. CH_3COOH); **VII**, т. кип. 194—195°/3 *мм*. Р-р 3,1 *г* **VII** в C_6H_6 нагревают 2 часа с 0,23 *г* Na (100°, 2 часа), обрабатывают разб. HCl, остаток после отгонки C_6H_6 (3 *г*) нагревают 12 час. с 12 *мл* CH_3COOH и 6 *мл* конц. HCl и выделяют 1,2 *г* **VIII**, т. кип. 168°/3 *мм*, т. пл. 49° (из петр. эф.); семикарбазон (СК), т. пл. 254—255° (разл., из сп.). 2 *г* **VIII** восстанавливают по Клеменсену, продукт р-ции (1,2 *г*) нагревают с 2,5 *г* Se (300—320°, 20 час.) и выделяют **I**, т. пл. 100° (из сп.). 3,1 *г* **VII** нагревают

XUM

с 0,32 *г* S (240—250°, 2 часа) и отгоняют 3 *г* масла (т. кип. 200—205°/4 *мм*), которое гидролизуют спирт. р-ром KOH и выделяют **IX**, т. пл. 167° (из водн. сп.). 2 *г* **IX** нагревают 3 часа с 7 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и получают **X**, т. пл. 95° (из петр. эф.). Из 27,2 *г* **XIII** при действии 20 *г* **XI** и р-ра C_2H_5ONa получено 19 *г* ЭЭ β-оксо-α-(2-*м*-толилэтил-пимелиновой к-ты (**XIV**), т. кип. 190—193°/ /3 *мм*. 32 *г* **XIV** циклизуют аналогично **V** и получают 18 *г* 6-метил-**VII**, т. пл.. 154—155° (из разб. CH_3COOH); 6-метил-**VI**, т. кип. 195°/3 *мм*. 6-метил-**VII** при циклизации по Дикману и гидролизе превращается в 7-метил-**VIII**, т. кип. 160—163°/3 *мм*; СК, т. пл. 254—255° (разл., из сп.). Эфир. р-р 2 *г* 7-метил-**VIII** добавляют при ~20° к эфир. р-ру CH_3MgJ (из 1 *г* Mg), кипятят 4 часа, продукт р-ции (2 *г*) нагревают 0,5 часа с 4 *мл* HCOOH и отгоняют при 155°/3 *мм* 1,7 *г* масла; после обработки Se (3,5 *г*, 300—320°, 30 час.) выделен 1,7-диметил-**I**, т. пл. 86° (из сп.); пикрат (П), т. пл. 132° (из сп.). 6-метил-**IX** получен из 6-метил-**VII** при действии S, т. пл. 188—190° (из CH_3OH); ЭЭ, т. кип. 198—200°/3 *мм*. Циклизация этого эфира Na приводит к 7-метил-**X**, т. кип. 175—178°/3 *мм*, т. пл. 71° (из петр. эф.); СК, т. пл. 259° (разл., из сп.). 1-этил-7-метил-**I** получен из 7-метил-**X** и C_2H_5MgBr с последующей обработкой аналогично 7-метил-**VIII**, т. пл. 82,5° (из сп.); П, т. пл. 117,5°. Аналогично из **XIII** и **XII** получен ЭЭ β-оксо-α-(2-*о*-толилэтил)-пимелиновой к-ты, т. кип. 195—198°/4 *мм*, превращенный в 5-метил-**VI**, т. пл. 168° (из разб. CH_3COOH); из 5-метил-**VII** (т. кип. 200°/4 *мм*) получен 8-метил-**VIII**, т. кип. 175—180°/ 4 *мм*, т. пл. 94° (из петр. эф.), СК, т. пл. 260—262° (разл., из сп.), превращенный р-цией с C_2H_5MgBr с последующей дегидратацией и дегидрированием в 1-этил-8-метил-**I**, т. пл. 106—107° (из сп.); П, т. пл. 125° (из сп.). 6 *г* 5-метил-**VII** циклизуют Na, этилируют, продукт р-ции (6 *г*) гидролизуют и выделяют 2-этил-8-метил-**VIII**, выход 2,2 *г*, т. кип. 180°/3 *мм*, т. пл. 87—88° (из петр. эф.); СК, т. пл. 217—218° (из сп.). Из 2 *г* этого кетона и CH_3MgJ (из 0,8 *г* Mg) при описанной выше обработке получено 1,9 *г* углеводорода, т. кип. 160—165°/3 *мм*, превращенный дегидрированием Se в 2-этил-1,8-диметил-**I**, выход 1,4 *г*, т. кип. 180—190°/3 *мм*, т. пл. 113° (из сп.); П, т. пл. 148—149°; тринитробензолат, т. пл. 167° (из сп.). 5-метил-**VII** после дегидрирования S и гидролиза дает 5-метил-**IX**, т. пл. 184—185° (из разб. сп.); ЭЭ (т. кип. 200—202°/3 *мм*) циклизуют по Дикману и гидролизуют до 8-метил-**X**, т. пл. 165° (из петр. эф.), превращенного затем аналогично 7-метил-**VIII** в 8-метил-1-изопропил-**I**, т.пл. 100° (из CH_3OH); П, т. пл. 141° (из сп.). Аналогичным методом 5-метил-**IX** превращают в 2,8-диметил-**X**, т. кип. 180°/4 *мм*, т. пл. 108—109° (из петр. эф.), и затем в 2,8-диметил-1-изопропил-**I**, т. пл. 79° (из сп.); П, т. пл. 130°. Из р-ра 4 *г* 5-метил-**IX** в C_6H_6 и 0,5 *г* K получено K-производное, которое нагревают 20 час. с 3 *мл* *изо*-C_3H_7J, гидролизуют и выделяют 8-метил-2-изопропил-**X**, выход 1,4 *г*, т. кип. 180°/3 *мм*, т. пл. 123—125° (из петр. эф.). Этот кетон восстанавливают по Клемменсену, дегидрируют и получают 8-метил-2-изопропил-**I**, т. пл. 99° (из сп.); П, т. пл. 123—124°. 5 *г* **V** кипятят 10 мин. с 10 *мл* конц. HCl и 20 *мл* CH_3COOH, разбавляют водой, упаривают при 100°, экстрагируют эфиром 8-фенилоктанон-5-овую-1 к-ту, выход 3 *г*, т. кип. 205—210°/3 *мм*; СК, т. пл. 126° (из сп.); ЭЭ, т. кип. 165°/3 *мм*. Этот эфир (5 *г*) нагревают 20 час. с C_2H_5ONa (0,5 *г* Na, 20 *мл* спирта), разбавляют водой, подкислением щел. р-ра выделяют 2-фенилэтилциклогександион-1,3, т. пл. 147° (из этилацетата-петр. эф.). И. Л.

64922. Функциональные производные 1,2-бензантрацена. Пек (Functional derivatives of 1,2-benzanthracene. Peck Richard M.), **J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 997—1001 (англ.)**

С целью получения растворимых канцерогенных в-в типа 1,2-бензантрацена синтезированы его метилированные метоксипроизводные и соответствующие изоцианаты. При взаимодействии *п*-$CH_3OC_6H_4MgBr$ (**I**) с 1,2-нафталевым ангидридом (**Ia**), а также из анизола и **I** в присутствии $AlCl_3$ получена смесь 2-(*п*-метоксибензоил)-нафтойной-1 (**II**) и 1-(*п*-метоксибензоил)-нафтойной-2 к-ты (**III**). Строение **II** и **III** доказано декарбоксилированием в *п*-метоксифенил-β-нафтилкетон (**IV**) и *п*-метоксифенил-α-нафтилкетон (**V**) соответственно, полученные также другим путем. Из **II** через лактон 2-[α-окси-α(4-метоксифенил)-этил]-нафтойной-1 кислоты (**VI**) и 2-[α-(4-метоксифенил)-этил]-нафтойную-1 к-ту (**VII**) получен 9,10-диметил-7-метокси-1,2-бензантрацен (**VIII**). Деметилированием с последующей р-цией Бухерера **VIII** превращен в 9,10-диметил-7-амино-1,2-бензантрацен (**IX**), который при действии $COCl_2$ дал 9,10-диметил-1,2-бензантрацен-7-изоцианат (**X**). Из **X** и ε-аминокапроновой к-ты (**XI**) получена ε-(9,10-диметил-1,2-бензантрил-7-карбамидо)-капроновая к-та (**XII**). Так как получить аналог **VI** не удалось, то **III** была превращена через 1-*п*-метоксибензилнафтойную-2 к-ту (**XIII**) и 6-метокси-10-метил-1,2-бензантрацен (**XIV**) в 10-метил-1,2-бензантрил-6-изоцианат (**XV**). Аналогично из 7-метокси-1,2-нафталевого ангидрида (**XVI**) получена 2-бензоил-7-метоксинафтойная-1 к-та (**XVII**) (в смеси с другим изомером), которая через лактон 2-(α-окси-α-фенилэтил)-7-метоксинафтойной-1 к-ты (**XVIII**) и 2-(α-фенилэтил)-7-метоксинафтойную кислоту (**XIX**) превращена в 2′-метокси-9,10-диметил-1,2-бензантрацен (**XX**). Р-р **I** (из 0,22 моля *п*-$CH_3OC_6H_4Br$) прибавлен за 1 час к р-ру 0,2 моля **Ia** в 600 *мл* C_6H_6, получена смесь **II** и **III**, выход 58%, из р-ра которой в ацетоне прибавлением C_6H_6 и дробным осаждением к-той из щел. р-ра выделены **II**, выход 33%, т. пл. 179,5—181°, и **III**, выход 11,5%, т. пл. 217,4—218,4°. При нагревании **II** с небольшим кол-вом ее Cu-соли (10 мин., 230—245°) образуется **IV**, т. пл. 90,5—91,5° (из бзл.-петр. эф.), который также синтезирован из **I** и β-нафтонитрила. Аналогично из **III** получен **V**, т. пл. 81—82°; строение его подтверждено встречным синтезом из α-нафтонитрила. Действием 0,192 моля CH_3MgBr на 0,065 моля **II** в 250 *мл* эфира и 450 *мл* C_6H_6 получен **VI**, выход 75%, т. пл. 130—131° (из сп.). Смесь 0,052 моля **VI**, 400 *мл* спирта и 43 *мл* 40%-ного NaOH кипятили 20 час. с отгонкой р-рителя, замененного равным кол-вом воды; после прибавления 50 *г* Zn-пыли, 86 *мл* 40%-ного NaOH и кипячения 24 часа выделена **VII**, выход 95%, т. пл. 168,5—169,2°. К 12,8 *г* **VII** прибавлено ~100 *мл* безводн. HF, через 20 мин. смесь вылита на лед, образовавшийся антрон растворен в 200 *мл* C_6H_6 и обработан 134 *мл* 1,25 *M* эфир. р-ра CH_3MgBr (1,5 часа, 40—50°); после дегидратации (185°) и хроматографирования на Al_2O_3-целите (5 : 1) выделен **VIII**, выход 54%, т. пл. 137—138,5°. Смесь 20 *мл* диоксана, 50 *мг* гидрохинона, 1 *г* **VIII** и 5 *мл* постоянно кипящей HBr нагревали в N_2(2,5 часа, 100° и 150°) до отгонки 21 *мл* дистиллата; масляный слой в 14 *мл* диоксана обработан смесью 5 *г* $NaHSO_3$, 8 *мл* воды и 20 *мл* конц. р-ра NH_3 (30 час., 180—190°); после хроматографирования на SiO_2-целите (6 : 1) выделен **IX**, т. пл. 107,5—108,5° (из бзл.-петр. эф.), который кипятили с р-ром $COCl_2$ в толуоле; выход **X** 17,2%, т. пл. 113,8—114,6° (возгонка при 115—120°/0,0001 *мм*). Из 2 ммолей **XI** и 2,1 ммоля NaOH в 15 *мл* воды и 15 *мл* диоксана и 70 *мг* **X** в 30 *мл* диоксана получена нестойкая **XII**, выход 69% (приведены данные УФ-спектра). Смесь Na-соли **III** (из 0,05 моля **III**), 300 *мл* воды, 40 *г* Zn-пыли и 120 *мл* 40%-ного NaOH кипятили 20 час., добавили еще 30 *г* Zn-пыли и кипятили 7 час., добавили 20 *г* Zn-пыли и кипятили еще 15 час.; выделено 15% **XIII**, т. пл. 171—172,5° (из CH_3OH-воды), и в-во $C_{19}H_{20}O_4$, т. пл. 152—153,5°

(из бзл.). Аналогично превращению **VII**, из **XIII** получен **XIV**, выход 18,4%, т. п. 174,1—175,1° (возгонка), а из **XIV** — **XV**, выход 12,5%, т. пл. 134,5—135,5° (из бзл.-петр. эф.). Р-цией C_6H_5MgBr и **XVI**, как описано для **I**, получено 68,2% смеси **XVII**, т. пл. 203,5—204,5°, и ее изомера, из которой описанным выше способом получены: **XVIII**, выход 50,5%, т. пл. 138—138,6° (из чистой **XVII** выход **XVIII** 92,5%); **XIX**, выход 97%, т. пл. 155—155,5° (возгонка); **XX**, выход 45,7%, т. пл. 131—132,5°. А. Б.

64923. Синтез шести изомерных 9-диметилфенил-1,2-бензантраценов. В и н д ж ь е л л о, Б о р ж к о в е ц (The synthesis of the six isomeric 9-dimethylphenyl-1,2-benzanthracenes. V i n g i e l l o F r a n k A., B o ř k o v e c A l e x e j), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 6, 1240—1242 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 28994) р-цией β-$C_{10}H_7CH_2C_6H_4CN$-*o* (**I**) с $(CH_3)_2C_6H_3MgX$ (X = J или Br) получены β-$C_{10}H_7CH_2C_6H_4$ [C(=NH·HCl)-$C_6H_3(CH_3)_2$]-*o* (**II**), которые гидролизом 30—40%-ной H_2SO_4 в присутствии толуола превращены в соответствующие кетоны (**III**), нагревание которых со смесью CH_3COOH и 48%-ной HBr при ~180° ведет к циклизации с образованием 9-диметилфенил-1,2-бензантраценов (**IV**), очищ. хроматографированием на Al_2O_3. В ряде опытов промежуточные **II** не были выделены. К р-ру 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3MgJ$ (из 6,6 *г* Mg) в 300 *мл* эфира прибавляют р-р 36,5 *г* **I** в 300 *мл* толуола, отгоняют эфир, нагревают ~16 час., после обработки р-ром NH_4Cl осадок нагревают 2 часа с 20%-ной HCl и отделяют **II** (положение CH_3-группы 2,6), который также выделяют прибавлением конц. HCl к толуольному р-ру, общий выход 85°, т. пл. 192° (из сп.-ацетона, 1 : 10). Получены следующие **III** (указано положение CH_3-групп, выход в %, т. кип. в °C/1 *мм*): 2,3, 77, 240—243; 2,4,53, 235; 2,5,84, 236—238; 2,6, 73, —, т. пл. 86,5—87° (из сп.); 3,4, 80, 238; 3,5, 82, —, т. пл. 124,5—125° (из сп.). Получены следующие **IV** (указано положение CH_3-групп, выход в %, т. пл. в °C): 2, 3, 34, 152—153; 2, 4, 75, 58—64; 2, 5, 34, 64—69; 2, 6, 6, 123,5; 3, 4, 65, 120—120,5 (другая форма т. пл. 142—143°); 3, 5, 79, 230. Приведены УФ-спектры **IV**, из которых видно, что 9-$(CH_3)_2C_6H_3$-группа не находится в одной плоскости с 1,2-бензантраценовой группировкой. Я. К.

64924. Инденофлуорены ортохиноидного строения. Э т ь е н н, Л е - Б е р р (Hydrocarbure indénofluoréniques orthoquinoïdes. É t i e n n e A n d r é, L e B e r r e A n d r é), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 11, 1493—1496 (франц.)

С целью изучения способности некоторых углеводородов к фотоокислению синтезированы 11,12-дифенилинден-(2,1-а)-флуорен (**I**) и 13,14-дифенилбенз-(с)-инден-(2,1-а)-флуорен (**II**). Из инден-(2,1-а)-флуорендиона-11,12 (**III**) и C_6H_5MgBr (**IV**) получены 2 стереоизомерных 11,12-дифенил-11,12-диокси-11,12-дигидринден-(2,1-а)-флуорена (**V**) с т. пл. 224° (разл.) и 276° (разл.; из сп.), с примесью 11-фенил-11-окси-11-гидринден-(2,1-а)-флуоренона-12, т. пл. 227° (разл.), отделенного от **V** хроматографированием на Al_2O_3. Восстановление **V** KJ в $(CH_3CO)_2O$ вместо ожидаемого **I** привело к смеси стереоизомерных 11,12-дифенил-11,12-дигидринден-(2,1-а)-флуоренов (**VIа—б**), т.пл. 266° (разл.) и 330°(разл.), разделенных по различной растворимости в CH_3COOH. Действием на оба изомера **V** HBr-$(CH_3CO)_2O$ получен лишь 11,12-дифенил-11,12-дибром-11,12-дигидринден-(2,1-а)-флуорен (**VII**), т. пл. 263—266° (из хлф.-эф.), гидролизующийся при кипячении в водн. диоксане в смесь **VIа—б**. Восстановлением **VII** Zn в CH_3COOH выделен **VIб** и диацетат, т. пл. 310° (разл.; из CH_3COOH). **I** получен обработкой кипящего р-ра **VII** в C_6H_6 Cu, т. пл. 249—251° (разл.; из бзл.); на основании отсутствия парамагнитных свойств **I** приписано не радикальное, а ортохиноидное строение, подтвержденное физ. и хим. свойствами **I**. Так **I** дает аддукт с малеиновым ангидридом (**VIII**), т. пл. 315° (разл.; из бзл.). **II** синтезирован аналогичным методом из бенз-(с)-инден-(2,1-а)-флуорендиона-13,14 и **IV**; полученные диолы (**IXа—б**) имели т. пл. 300° (разл.; из бзл.) и 348° (разл.; из ксилола); монофенилированный продукт, т. пл. 290° (разл.; из бзл.); дибромид (из **IX а—б** и HBr в CH_3COOH) (**X**), т. пл. 254—256° (разл.; из хлф.-сп.). Гидролиз **X** приводит к **IXб**, восстановление Zn в CH_3COOH — к смеси стереоизомерных 13,14-дифенил-13,14-дигидробенз-(с)-инден(2,1-а)-флуоренов, т. пл. 294° (разл.; из бзл.) и 282° (из этилацетата), разделенных хроматографированием. Последние могут быть получены также восстановлением **IX** KJ-$(CH_3CO)_2O$. Из-за крайней неустойчивости выделить чистый **II** после обработки **X** Cu не удалось, однако получен его аддукт с **VIII**, т. пл. 370° (разл.; из ксилола). И. Л.

64925. О получении и некоторых свойствах 1-(2-фурил)-3-метилбутен-1-ола-3. А р с е н ю к А. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 766—770

Синтезирован 1-(2-фурил)-3-метилбутен-1-ол-3 (**I**) конденсацией фурфурилиденацетона (**II**) или этилового эфира β-(2-фурил)-акриловой к-ты (**III**) и магнийгалоидметила. Дегидротация **I** приводит к образованию 1-(2-фурил)-3-метилбутадиена-1,3 (**IV**). Диеновым синтезом из **IV** и малеинового ангидрида (**V**) получен аддукт (**VI**), образующий соответствующую двуосновную к-ту (**VII**). К эфирному р-ру 0,4 *г-атома* Mg и 0,4 моля CH_3J в 100 *мл* абс. эфира прибавляют при +5° р-р 0,2 *г-моля* **II** в 100 *мл* абс. эфира через 30 мин. при 20° и 3 часа при 100° охлаждают до 0°, выливают на лед и выделяют **I**, выход 19,02 *г*, т. кип. 115—116°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5525, d_4^{20} 1,0267. Аналогично получают **I**, исходя из CH_3MgBr. Из 0,5 *г-атома* Mg в 125 *мл* абс. эфира, избытка CH_3Br и р-ра 0,2 моля **III** в 75 *мл* абс. эфира получают 12,8 *г* **I**. Перегоняют 11 *г* **I** при 130—140°/20—21 *мм* в присутствии J, дистиллат вторично перегоняют над Na и получают **IV**, выход 2,9 *г*, т. кип. 82—83°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5781, d_4^{20} 0,9595. Смешивают 0,036 моля **IV** с 0,036 моля **V**, по охлаждении прибавляют равный объем C_6H_6 и после нагревания 30 мин. при 100° осаждают петр. эфиром **VI**, выход 71,7%, т. пл. 73—75° (из эф.-петр. эф.). **VI** растворяют в 10%-ном р-ре NaOH и выделяют прибавлением 20%-ной H_2SO_4 **VII**, выход 78,9%, т. пл. 165—167° (разл.). Т. К.

64926. Каталитическое гидрирование четвертичной соли фурфурилтриметиламмония. П о ц ц о - Б а л ь б и (L'idrogenazione catalitica di un sale quaternario di furfuriltrimetilammonio. P o z z o - B a l b i T e o d o r o), Ann. chimica, 1955, **45**, № 12, 1178—1185 (итал.)

n-Толуолсульфонат фурфурилтриметиламмония (физостин) (**I**) при каталитич. гидрировании в абс. спирте над скелетным Ni (обычные т-ра и давление) и над Pt (из PtO_2) в абс. спирте или воде претерпевает наряду с гидрированием фуранового ядра полный гидрогенолиз, в результате образуется с колич. выходом *n*-толуолсульфонат триметиламина наряду с метилтетрагидрофураном. Как подтверждено кривыми гидрирования процессы гидрирования и гидрогенолиза проходят одновременно. При гидрировании **I** в присутствии Pt (из PtO_2) в лед. CH_3COOH гидрогенолиз проходит только на 20—25%, в дальнейшем **I** остается неизмененным, что, вероятно, объясняется частичным восстановлением в этих условиях сульфогруппы и отравлением катализатора. Л. Я.

64927. Бензофуран из сахарной кислоты. К о п, К е л л е р (Benzofuran from saccharic acid. C o p e A r t h u r C., K e l l e r R i c h a r d T.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 141 (англ.)

Изучена р-ция получения фурандикарбоновой-2,5 к-ты (**I**) из сахарной к-ты (**II**) и HBr (к-ты) с целью выяснения причины образования в качестве побочных продуктов бензофурана (**III**) и фурана (**IV**). Показано, что исходным продуктом для **III** и **IV** служит бутандиаль-1,4 (**V**), образующийся из **II**. Для доказательства **III** и **IV** получены из 2,5-диметокситетрагидрофурана (**VI**) и HBr (к-ты). Перегоняют в течение 8—27 час. смесь 353 *г* Na-соли **II** и 1 *л* 48%-ной HBr при 100—120° и. получают: **I**, выход 40—50%; **III**, выход 11%, т. кип. 97—98°/73 *мм*, $n^{25}D$ 1,5641; пикрат, т. пл. 103—104,5°; **IV**, выход 2%, т. кип. 31,5—33°. Р-р 102 *г* **VI** в 300 *мл* воды прибавляют в течение 45 мин. к 1370 *г* 48%-ной HBr, смесь медленно перегоняют при 95—105°, выделяют **III**, выход 22%, **V** (*бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 267—268°), **IV** и CH_3Br. Т. К.

64928. Кислородсодержащие гетероциклы. III. Реакционная способность бензофурана и 2-алкилбензофуранов. Бизаньи, Бы у-Хой, Ройер (Oxygen heterocycles. Part III. The reactivity of benzofuran and 2-alkylbenzofurans. Bisagni M., Buu-Hof Ng. Ph., Royer R.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3688—3693 (англ.)

Взаимодействие $HCON(CH_3)_2$ (**I**) с бензофураном (**II**) протекает значительно легче, чем с тионафтеном, и приводит к 2-формилбензофурану (**III**). Р-ция **I** с 2-метил-(**IIа**) (получен при восстановлении 21,5 *г* **III** по Кижнеру, выход 5 *г*, т. кип. 189—191°) и 2-этилбензофураном (**IIб**) (получен аналогично **IIа** из 2-ацетилбензофурана (**IV**), выход 91%, т. кип. 211—212°, $n^{26}D$ 1,5522; побочно образуется азин (т. пл. 167°)) протекает еще легче, чем со **II** и приводит соответственно к 2-метил-(**IIIа**) и 2-этил-3-формилбензофурану (**IIIб**). 2,3-диметил-(**IIв**) и 2-этил-3-метилбензофуран (**IIг**) формилировать не удалось. Cl в положении 5 препятствует формилированию, а CH_3-группа в положении 7 облегчает его. Возрастающая трудность восстановления по Кижнеру в ряду **III**, **IIIа**, **IIIб** говорит о пространственных препятствиях, вызываемых наличием 2-алкилзаместителя, что хорошо подтверждается следующими данными: оксим **IIIб** (14 *г*) легко дегидратируется при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ до 3-циан-2-этилбензофуран (выход 8,5 *г*, т. кип. 149—150°/18 *мм*, $n^{23}D$ 1,5596), но получить из него соответствующий амид не удалось, взаимодействие **III** (но не **IIIб**) с $C_6H_5COCH_3$ приводит к соответствующему халкону (т. пл. 92° (из CH_3OH)). Описанная реакционная способность производных **II** подтверждается ацилированием их по Фриделю-Крафтсу в присутствии $SnCl_4$ (сам **II** в этих условиях осмоляется). Взаимодействие **IV** (т. кип. 140—145°/15 *мм*, т. пл. 75—76° (из CH_3OH); гидразон, т. пл. 146° (из сп.); побочно образуется 2-(2′-оксицинамоил)-бензофуран, т. пл. 193° (разл.; из бзл. или сп.)) с CH_3MgJ и изатином (**V**) (спирт. KOH, 8 час. кипячения) приводит соответственно к 2,2′-бензофурилпропанолу-2 (т. кип. 138°/15 *мм*, $n^{12,5}D$ 1,5783) и 2,2′-бензофурилцинхониновой к-те (выход 90%, т. пл. 285—286° (разл.; из CH_3COOH)), декарбоксилирование которой приводит к 2,2′-бензофурилхинолину, т. пл. 128° (из сп.); пикрат, т. пл. 227° (разл.; из сп.). Аналогично **IV** из его 5-хлор- и 7-метоксипроизводного через 2-(5-хлор-2-бензофурил) (т. пл. >310°) и 2-(7-метокси-2-бензофурил)-цинхониновую к-ту (т. пл. 282° (из CH_3COOH)) получены соответственно 2-(5-хлор-2-бензофурил) (т. пл. 189° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 218—219° (разл.; из сп.)) и 2-(7-метокси-2-бензофурил)-хинолин (т. пл. 148° (из лигр.); пикрат, т. пл. 220° (разл.; из сп.). 3-ацетил-2-этилбензофуран (**VI**) и его 5-хлор-(**VIа**) и 7-метоксипроизводное (**VIб**) не реагируют с **V** вследствие пространственных препятствий; по этой же причине восстановить **VI** по Кижнеру не удалось. При взаимодействии **VI** с C_6H_5CHO (сп., 2 капли 20%-ного р-ра NaOH, 50°, 15 мин.) и с водн. р-ром NaBrO (2 часа) получены соответственно 3-(β-фенилакрил)-2-этилбензофуран (т. пл. 93—140° (из водн. сп.)) и 2-этилбензофуранкарбоновая-3 к-та (выход 2,5 *г* (из 15 *г* **VI**), т. пл. 116° (из водн. сп.)). Взаимодействие **IV** с C_6H_5-$NHNH_2$ и последующая обработка образовавшегося фенилгидразона действием $ZnCl_2$ (150—200°, 15 мин.) приводит к 2,2′-бензофурилиндолу (т. кип. 250—260°/15 *мм*, т. пл. 218° (из сп.)). Аналогично производным **II** 5-этилнафто-(2′,1′-2,3)-фуран (**VII**) (т. кип. 180—185°/15 *мм*, $n^{23}D$ 1,6388, получен с выходом 81,4% при восстановлении по Кижнеру 5-ацетилнафто-(2′,1′-2,3)-фурана (**VIII**), т. кип 245°/15 *мм*, т. пл. 114° (из лигр.), синтезированного аналогично **IV**) при формилировании и ацетилировании образует соответственно 4-формил-(**VIIа**) и 4-ацетилпроизводное (**VIIб**), причем **VIIб** не реагирует с **V**, тогда как **VIII** легко образует 2-(4-карбокси-2-хинолил)-нафто-(2′,1′-2,3)-фуран (т. пл. >330° (из CH_3COOH)), при декарбоксилировании которого получен 2,2′-хинолилнафто-(2′,1′-2,3)-фуран (т. пл. 159° (из лигр.); пикрат, т. разл. >210° (из сп.)). **II** получен с выходом 29% при нагревании 3 часа *o*-формилфеноксиуксусной к-ты с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa (в отсутствие последнего выход **II** 15,2% и побочно образуется бензофуранкарбоновая к-та, т. пл. 191° (из воды)). К смеси 46 *г* **II** и 33 *г* **I** постепенно прибавляют 66 *г* $POCl_3$, кипятят 6—7 час. и получают **III**, выход 37,7%, т. кип. 135°/18 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,6337; семикарбазон (С), т. пл. 251°; фенилгидразон, т. пл. 136°. Аналогично **III** получены: **IIIа** (из 5 *г* **IIа**, 11 час.), выход 4,5 *г*, т. пл. 79°; С, т. пл. 243° (разл.; из сп.); **IIIб** (из 30 *г* **IIб**, 11 час.), выход 23,5 *г*, т. кип. 148—150°/15 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,5813; оксим, т. пл. 78° (из лигр.); гидразон, т. кип. 220—221°/14 *мм*, т. пл. 136° (из сп.); 5-хлор-2-этил-3-формилбензофуран, выход 6%, т. кип. 175°/15 *мм*; оксим, т. пл. 98° (из петр. эф.); 2-этил-3-формил-7-метоксибензофуран, выход 76%, т. пл. 62° (из петр. эф.); С, т. пл. 174° (из водн. сп.); **VIIа** (в толуоле), выход 49,5%, т. кип. 240—245°/20 *мм*, т. пл. 79° (из петр. эф.); С, т. пл. 258° (разл.). При взаимодействии **IIIа** по Кижнеру получен **IIв** (т. кип. 100—101°/15 *мм*, $n^{23}D$ 1,5591), из **IIIб** (в $OH(CH_2)_2OH$) — **IIг**, выход 38%, т. кип. 108—110°/15 *мм*; $n^{24}D$ 1,5611, из 33 *г* 2-ацетил-5-хлорбензофурана (получен с выходом 60%, т. кип. 175°/12 *мм*, т. пл. 103°, аналогично **IV** из 110 *г* 5-хлорсалицилового альдегида, и 69 *г* $ClCH_2$-$COCH_3$; побочно образуется 5-хлор-2-(β-(5-хлор-2-оксифенилакрил))-бензофуран, т. пл. 222° (разл.; из лигр.)) (аналогично **IIIб**) — 5-хлор-2-этилбензофуран (**IIд**), выход 25 *г*, т. кип. 128—129°/15 *мм*, $n^{19}D$ 1,5709, а из 2-ацетил-7-метоксибензофурана (получен с выходом 58 *г*, т. кип. 176—180°/15 *мм*, из 100 *г* *o*-ванилина, 66,5 *г* $ClCH_2COCH_3$ и 38 *г* KOH в сп.) (аналогично **IIIб**) — 2-этил-7-метоксибензофуран (**IIе**), выход 81%, т. кип. 136—137°/13 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,5610. К р-ру 29 *г* **IIб** и 16 *г* CH_3COCl в 200 *мл* сухого CS_2 постепенно прибавляют (т-ра ~20°) 52 *г* $SnCl_4$, оставляют на 3 часа (~20°), выливают в воду и получают **VI**, выход 80,6%, т. кип. 165—166°/20 *мм*, $n^{27}D$ 1,5679; оксим, т. кип. 194—195°/20 *мм*, т. пл. 81° (из лигр.); гидразон, т. кип. 225°/15 *мм*, т. пл. 121° (из лигр.-циклогексана); тиосемикарбазон, т. пл. 148° (из сп.). Аналогично **VI** получены: 2-этил-3-пропионилбензофуран (из 10 *г* **IIб**, 18 час.), выход 10,3 *г*, т. кип. 163—164°/17 *мм*, $n^{24}D$ 1,5650; оксим, т. пл. 93° (из лигр.); 3-*н*-бутирил-2-этилбензофуран, выход 70%, т. кип. 178°/20 *мм*, т. пл. 63° (из лигр.); **VIа** (из **IIд**, 3 часа), выход 27%, т. кип. 170°/13 *мм*, т. пл. 59° (из петр. эф.); **VIб** (из **IIе**, 15 мин.), выход 54%, т. пл. 57° (из петр. эф.); **VIIб** (из **VII**), выход 32,6%, т. кип. 245—250°/15 *мм*, т. пл. 70° (из петр. эф.). Сообщение II см. J. Chem. Soc., 1952, 4699. В. З.

64929. Кислородсодержащие гетероциклы. IV. 2-бензоилбензофураны и родственные соединения, представляющие биологический интерес. Б и з а н ь и, Б ы у-Х о й, Р о й е р (Oxygen heterocycles. Part IV. 2-benzoylbenzofurans and related compounds with biological interest. B i s a g n i M., B u u-H o i N g. P h., R o y e r R.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3693—3695 (англ.)

С целью получения соединений, обладающих эстрогенной активностью (ЭА), синтезирован 2-бензоилбензофуран (I) (выход 58%, т. кип. 214—216°/15 *мм*, т. пл. 90° (из сп.)) и его производные при взаимодействии *о*-OHC_6H_4CHO (II) (или его производных) с $BrCH_2COC_6H_5$ (III) (или его производными), причем II может быть заменен *о*-оксикетонами. При восстановлении I по Кижнеру (в $HO(CH_2)_2OH$) получен 2-бензилбензофуран (выход 68%, т. кип. 184—185°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,6056), ацетилирование 30 *г* которого в присутствии $SnCl_4$ (1 час) (см. пред. реф.) приводит к 3-ацетилпроизводному III (IV) выход 13 *г*, т. кип. 228—230°/18 *мм*, $n^{19}D$ 1,6181; оксим, т. пл. 134° (из лигр.)). Аналогично IV из 2-этилбензофурана (V) получены: 3-бензоил (IVa)-(18 час., выход 3,5 *г* из 10 *г* V), т. кип. 210°/15 *мм*; оксим, т. пл. 118° (из лигр.); 3-*п*-анизоил-(выход 4,5 *г* (из 6,5 *г* V), т. кип. 225—226°/15 *мм*, $n^{23}D$ 1,6249; оксим, т. пл. 161° (из лигр.)); 3-фенилацетил-2-этилбензофуран, выход 11 *г* (из 10 *г* V), т. кип. 232—233°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,6138; оксим, т. пл. 117° (из лигр.). К р-ру 30 *г* *о*-$OHC_6H_4COCH_2CH_3$ (VI) и 13 *г* KOH в 150 *мл* спирта прибавляют 40 *г* III, кипятят 2,5 часа, прибавляют воду и получают 2-бензоил-3-этилбензофуран (VII) (выход 28%, т. кип. 215—218°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,6270); при восстановлении 5 *г* VII аналогично I получен 2-бензил-3-этилбензофуран, выход 2,5 *г*, т. кип. 202—204°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,5940. Аналогично VII получены: 2-*п*-анизоилбензофуран (VIIa) [из 20,5 *г* II и 38 *г* $BrCH_2COC_6H_4OCH_3$-*п* (IIIa), выход 15 *г*, т. пл. 97° (из сп.)]; 2-*п*-анизоил-3-этилбензофуран (VIIб) (из 45 *г* VI и 65 *г* IIIa, выход 23 *г*, т. кип. 245—247°/17 *мм*, $n^{21}D$ 1,6447); 2-бензоил-6-метоксибензофуран (VIIв) (из 13,5 *г* 2,4-(OH) $(CH_3O)C_6H_3CHO$ и 18 *г* III, выход 11 *г*, т. пл. 105°); 2-бензоил-(из 6 *г* 5-ацетил-6-окси-4,7-диметоксибензофурана (VIII) (получен с выходом 44 *г*, т. пл. 100—101° (из водн. CH_3OH), при кипячении 2 часа р-ра 50 *г* келлина в 500 *мл* 10%-ного р-ра KOH), 18 час., выход 4 *г*, т. пл. 127° (из лигр. или водн. сп.)); 2-*п*-толуил-(из 6 *г* VIII, выход 4,2 *г*, т. пл. 124° (из сп.)), 2-*п*-этилбензоил-(т. пл. 118° (из лигр.)) и 2-*п*-анизоил-4,7-диметокси-3-метилбензо-(1,2-в;5,4-в)-дифуран, т. пл. 135° (из лигр.). При кипячении 40 мин. VIIa, б, в с $C_5H_5N \cdot HCl$ получены 2-*п*-оксибензоил-(IX) (выход 8 *г* (из 10 *г* VIIa). т. пл. 192—193° (из бзл.)), 3-этил-2-*п*-оксибензоил-(IXa) (выход 10 *г* (из 12 *г* VIIб), т. пл. 167—168° (из бзл.)) и 2-бензоил-6-оксибензофуран (IXб), т. пл. 215° (из водн. сп.) соответственно. $2,4\text{-}(OH)_2C_6H_3CHO$ получают с выходом 125 *г*, т. пл. 135° (из воды), из 220 *г* резорцина, 146 *г* $HCON(CH_3)_2$ и 153 *г* $POCl_3$. При испытании на мышах найдено, что IX обладает ЭА при подкожной инъекции 1 *мг*, IXa — от 1 до 10 *мг*; IXб, IVa и 2-(β-*о*-оксифенилакрил)-бензофуран не активны при инъекции 1 *мг*, а VIIa — при инъекции 10 *мг*. В. З.

64930. Получение производных бензодифурана и бензофурана взаимодействием *п*-бензохинона и толухинона с бензоилуксусным эфиром. Г р и н е в А. Н., П а н В о н Х в а р, Т е р е н т ь е в А. П., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 2, 91—93

Получены диэтиловый эфир 2,6-дифенилбензо-[1,2-в; 4,5-в']-дифурандикарбоновой-3,7 к-ты (I) и этиловый эфир 2-фенил-5-оксибензофуранкарбоновой-3 к-ты (II) конденсацией $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$ (III) с *п*-бензохиноном (IV) в абс. спирте в присутствии $ZnCl_2$. При взаимодействии III с толухиноном не получено производного бензодифурана, а выделено два в-ва состава $C_{18}H_{16}O_4$, строение которых не установлено. Из 10 *г* III, 5,5 *г* IV и 7 *г* $ZnCl_2$ в 7 *г* спирта получают 4,5 *г* I, т. пл. 191—192° (из дихлорэтана-ацетона; 1 : 1). Омылением I спирт. щелочью получена соответствующая к-та (V). При нагревании V в течение 1,5 часа при 150—160° образуется 2,6-дифенилбензо-[1,2-в; 4,5-в']-дифуран, т. пл. >300°. Из маточного р-ра после отделения I выделяют 4 *г* II, т. пл. 154—155° (из CH_3COOH). Н. Ш.

64931. Об усниновой кислоте. I. Синтезы в ряду 2,4,5,7-тетраоксидифениленоксида. Р и д л ь (Synthesen in der Reihe des 2,4,5,7-Tetrahydroxy-diphenylenoxyds. Über Usninsäure I. R i e d l W o l f g a n g), Liebigs Ann. Chem., 1955, **597**, № 2, 148—152 (нем.)

С целью исследования соединений, близких по строению к усниновой к-те, осуществлен синтез 2,4,5,7-тетраоксидифениленоксида (I). Иодированием триметилового эфира флороглюцина (II) получен 2,4,6-триметоксииодбензол (III), который нагреванием с Cu переведен в 2,4,6,2',4',6'-гексаметоксидифенил (IV). Из IV действием Br_2 получен 3,5,3',5'-тетрабром-2,4,6,2',4',6'-гексаметоксидифенил (V). При нагревании с HJ IV деметилируется с одновременной циклизацией, образуя I. Получены также 2,4,5,7-тетраацетокси-(VI), 2,4,5,7-тетраметокси-(VII) и 1,3,6,8-тетрабром-2,4,5,7-тетраметоксидифениленоксид (VIII). К р-ру 3,0 *г* II в 70 *мл* спирта добавляют 2,5 *г* желтой HgO и по каплям приливают р-р 4,65 *г* J_2 в 50 *мл* спирта, нагревают до 40° и через 4 дня выделяют III, выход 66%, т. пл. 119—121°. III получают также, прибавляя к 13 *г* II при 70° 23 *г* J_2 и 10 *г* желтой HgO, выход 79%. Смесь 41 *г* III и 52,2 *г* Cu быстро нагревают до 230°, через 6 час. поднимают т-ру до 270°, охлаждают, извлекают 70 *мл* спирта и получают IV, выход 64%, т. пл. 156° (из сп.), с последующей сублимацией при 120°/0,01 *мм*. IV получен также из триметоксибромбензола. 0,5 *г* IV в 10 *мл* $CHCl_3$ бромируют р-ром 1,6 *г* Br_2 в 25 *мл* $CHCl_3$ (т-ра $\leqslant$10°) и через 12 час. получают V, выход 76%, т. пл. 189—190° (из CH_3OH и сублимацией при 170°/0,01 *мм*). Смесь 5 *г* IV и 50 *мл* HJ (*d* 1,7) нагревают 70 мин. при 40—45°, охлаждают до $\sim$20° и получают I, выход 95%, т. разл. 320° (из воды, содержащей SO_2). В кипящую смесь 3,3 *г* I (неочищ.), 33 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 9,4 *г* пиридина вносят по частям 10 *г* Zn-пыли, кипятят 5—10 мин., выливают в 500 *мл* ледяной воды и получают VI, выход 86%, т. пл. 196—198° (из 50%-ного водн. CH_3OH с последующей сублимацией при 160—170°/0,01 *мм*). Р-р 0,7 *г* VI в 10 *мл* CH_3OH гидролизуют и метилируют действием 3,56 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и 4,38 *мл* 50%-ной KOH при 60—70° в атмосфере N_2, удаляют CH_3OH, остаток извлекают эфиром и получают VII, выход 29,5%, т. пл. 118—119° (после сублимации при 120—125 /0,01 *мм*). Взаимодействие 0,05 *г* VII с 0,166 *г* Br_2 в $CHCl_3$ дает VIII, выход 78%, т. пл. 167—168 (из CH_3OH с последующей сублимацией при 160°/0,01 *мм*). В. В.

64932. Синтез производных 4-окси-6-хлоркумарина. К л о з а (Synthese von 4-Oxy-6-chlor-cumarin-derivaten. K l o s a J o s e f), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 3, 143—150 (нем.)

Ацетилированием метилового эфира 5-хлорсалициловой к-ты (I) последующей циклизацией получен 6-хлор-4-оксикумарин (II). Взаимодействие II с альдегидами приводит к образованию алкил-(арил)-ди-(4-окси-6-хлоркумаринил-3)-метана (III). Р-цией II с карбоновыми к-тами в присутствии $POCl_3$ получены 3-ацил-4-окси-6-хлоркумарины (IV). Синтезированные в-ва являются более или менее сильными антикоагулянтами. К охлажд. р-ру 10 *г* 5-хлорсалициловой к-ты в 50 *мл* абс. CH_3OH добавляют 6—8 *мл* $POCl_3$, кипятят 3—5 час., отго-

XUM

няют CH_3OH, остаток разбавляют водой и получают **I**, выход ~9 *г*, т. пл. 43—50° (из водн. сп.). Нагревают 1 час при 40—50° 5 *г* **I**, 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и несколько капель H_2SO_4, охлаждают, выливают на лед и получают ацетат **I** (**Ia**). К смеси 30 *г* **Ia** и 200 *мл* парафинового масла при 200° добавляют 5—6 *г* Na, через 1,5—2 часа (т-ра не >250°) охлаждают, фильтруют, осадок растворяют в воде, подкисляют до pH 5, фильтруют, к фильтрату добавляют 2 н. HCl до pH 3 и отделяют **II**, т. пл. 278—280 (из лед. CH_3COOH). Кипятят 0,5 *г* **II** в 40 *мл* воды с 30%-ным р-ром CH_2O и получают **III** (R = H), т. пл. >350° (разл.). Аналогично (в спирт. р-ре; 10—30 мин.) получены следующие **III** (указаны R, т. пл. в °C): CH_3, 225—227 (из лед. CH_3COOH); C_2H_5, 233—235 (разл.); C_3H_7, 153—155; C_6H_{13}, 160—162; C_6H_5, 212—214 (из лед. CH_3COOH); *п*-$CH_3OC_6H_4$, 218—220; *п*-HOC_6H_4, 241—243; *п*-HO-*м*-$CH_3OC_6H_3$, 218—220 (из сп.); *м*-$O_2NC_6H_4$, 198—200 (из сп.); пиридил-2, 246—248; 6-метилпиридил-2, 222—224° (из сп., разл.); пиридил-3, 202—204; пиридил-4 273—275; хинолил-2, 225. К р-ру 2 *г* **II** в 5—8 *мл* лед.

R'₂CHR III

R'COR IV

R'=

CH_3COOH добавляют 1,5—2 *мл* $POCl_3$, нагревают 30—50 мин. и по охлаждении получают **IV** (R = =CH_3), выход 2,6 *г*, т. пл. 170 (из сп.); фенилгидразон (ФГ), т. пл. 180—192° (из сп.). Аналогично получены следующие **IV** (указаны R, т. пл. °C, ФГ, т. пл. °C): C_2H_5, 169—171 (из сп.), 155—157; *н*-C_3H_7, 163—165 (из сп.), 146—148 (из сп.); *изо*-C_3H_7, 167—169, —; *изо*-C_4H_9, 156—158, —; *н*-C_4H_9, 152—154, —; $C_5H_{11}(C_2H_5)CH$, 126—128, —; пиридил-2, 156—158 (из сп.), —; пиридил-3, 140 (из сп.), —; пиридил-4, 160—162 (из сп.), —; 6-метилпиридил-2, 161—163 (из сп.), —. Р.Ж.

64933. Синтез производных 6-метил-4-оксикумарина. Клоза (Synthese von Derivaten des 6-Methyl-4-oxycumarins. Klosa Josef), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 3, 156—161 (нем.)

В продолжение работ по синтезу производных 4-оксикумарина (см. пред реф.) ацетилированием метилового эфира 5-метилсалициловой к-ты (**I**) с последующей циклизацией получен 6-метил-4-оксикумарин (**II**). Взаимодействием **II** с альдегидами получены соответствующие алкил-(арил)-ди-(6-метил-4-оксикумаринил-3)-метаны (**III**), где алкил или арил = R. Из **II** ацилированием получены 4-ацетокси-(**IV**) и 4-пропионилокси-6-метилкумарин (**V**). Р-цией **II** с карбоновыми к-тами в присутствии $POCl_3$ получены 3-COR-4-окси-6-метилкумарины (**VI**). В охлажд. р-р 15 *г* 5-метилсалициловой к-ты в 70 *мл* CH_3OH добавляют 8—10 *мл* $POCl_3$, через ~16 час. кипятят 1—2 часа, отгоняют CH_3OH, остаток выливают в воду, экстрагируют эфиром и получают **I**, выход 12—14 *г*, т. кип. 245—247°. Нагревают 1 час при 40—55° 10 *г* **I**, 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и несколько капель конц. H_2SO_4, по охлаждении выливают на лед и получают ацетат **I** (**Ia**). Нагревают смесь 20 *г* **Ia** и 150—170 *мл* парафинового масла до 200°, добавляют 3—5 *г* Na, через 2 часа (т-ра не > 250°) фильтруют, осадок растворяют в 10%-ной NaOH и подкислением (до pH 1—3) выделяют **II**, выход 3—4 *г*, т. пл. 243—245° (из сп.). Кипятят 0,2 моля **II** с 0,1 моля альдегида в воде или спирте 1—2 часа и по охлаждении получают **III** (указаны R, т. пл. в °C): H, 280; CH_3, 182; C_2H_5, 253; C_3H_7, 238, C_6H_5, 227; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 223; пиридил-2, 325 (разл.); пиридил-3, 306—308 (разл.); пиридил-4, 300; хинолил-2, 265 (разл.). К р-ру 5 *г* **II** в 5—7 *мл* 10%-ной NaOH при ~5° добавляют порциями 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (т-ра не >40°) и через 15 мин. отделяют **IV**, выход ~4,5 *г*, т. пл. 114—116° (из сп.). Аналогично получен **V**, выход 85—90%, т. пл. 117—119° (из сп.). К р-ру 3 *г* **II** в 8 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 1,5—2 *мл* $POCl_3$, кипятят 20 мин. и по охлаждении получают **VI** (R = = CH_3), выход ~2,3 *г*, т. пл. 143—145° (из сп.). Аналогично получены (выход 80—90%) следующие **VI** (указаны R, т. пл. в °C): C_2H_5, 120—122; *н*-C_3H_7, 119—121; *изо*-C_3H_7, 106—108; *н*-C_4H_9, 102; *изо*-C_4H_9, 122; C_7H_{15}, 107; C_9H_{19}, 106; пиридил-2, 118; пиридил-3, 118; пиридил-4, 120; 6-метилпиридил-2, 117. Р. Ж.

64934. Окисление пространственно затрудненных 6-оксихроманов. Иглетт, Маттилл (Oxidation of hindered 6-hydroxychromans. Inglett G. E., Mattill H. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6552—6554 (англ.)

При кратковременном нагревании при 30° 2,2,5,7,8-пентаметил-6-оксихромана (**I**), α-токоферола (**II**) или γ-токоферола (**III**) с перекисью бензоила (**IV**) получены: из **I** 2,2,7,8-тетраметил-5-бензоилоксиметил-6-оксихроман (**V**) и незначительное кол-во 2,5,6-триметил-3-(3′-метил-3′-окси)-бутил-1,4-бензохинона (**VI**); из **II** — α-токохинон (**VII**), превращенный в ди-*м*-хлорбензоат α-токогидрохинона (**VIII**), в-во неустановленного строения (**IX**), окисляющее KJ в среде CH_3COOH, и C_6H_5COOH; из **III** — 2,7,8-триметил-2-(4′,8′,12′-триметилтридецил-1)-хроман-5,6-хинон (**X**); при окислении **II** в аналогичных условиях перекисью *м*-хлорбензоила также получен **VII**, выход 25%, **IX**, выход 20%, в-во неустановленного строения, выход 14%, $n^{30}D$ 1,5134 и *м*-ClC_6H_4COOH. Предложен свободно-радикальный механизм этих р-ций, подтверждающийся появлением кратковременной яркой окраски реакционных р-ров. Строение полученных в-в подтверждено данными ИК- и УФ-спектров. Смесь 0,00862 моля **I** в 10 *мл* бензола и 0,00862 моля **IV** в 15 *мл* бензола оставляют на 2 часа в атмосфере N_2, приливают эфир и отделяют **V**, выход 62%, т. пл. 125—126°; от фильтрата отгоняют р-ритель, остаток хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают влажным эфиром **VI**, выход 0,12 *г*. 0,0019 моля **II** в 8 *мл* бензола и 0,0029 моля **IV** в 12 *мл* бензола нагревают 30 мин. при 30°, смешивают с водой, приливают 1%-ный р-р NaOH до pH 7, извлекают эфиром, хроматографируют на Al_2O_3 и получают **VII**, выход 23%, и **IX**, выход 23%, $n^{31}D$ 1,4992; из водн. слоя выделяют C_6H_5COOH. 0,259 *г* **VII** восстанавливают 10 *г* $Na_2S_2O_4$ и 2 *г* NaOH, ацилируют 0,25 *г* *м*-хлорбензоилхлорида и получают **VIII**. Аналогично из эквимолярных кол-в **III** и **IV** в бензоле (40 мин., 20°) получают **X**. Д. В.

64935. Некоторые производные хроманона-4. Грегори, Томлинсон (Some derivatives of chroman-4-one. Gregory Rita A., Tomlinson Muriel L.), J. Chem. Soc., 1956, March, 795—796 (англ.)

С целью получения 7-оксихроманона-4 (**I**) синтезированы 7-бензилоксихроманон-4 (**II**) и 7,2-карбоксиэтоксихроманон-4 (**III**). Нагревают 30 час. в присутствии следов Na 5 *г* *м*-бензилоксифенола с 10 *г* акрилнитрила (95—105°) и получают 6 *г* нитрила β-3-бензилоксифеноксипропионовой к-ты (**IV** — к-та), т. пл. 89—90° (из бзл.+ петр. эф.). 10 *г* нитрила **IV** кипятят с 100 *мл* HCl (к-ты) 3 часа, прибавляют 100 *мл* HCl (к-ты), кипятят еще 2 часа и выделяют **IV**, т. пл. 166—168° (из CH_3COOH). К кипящему р-ру 8 *г* **IV** в 200 *мл* C_6H_6 в течение 4 час. прибавляют 20 *г* P_2O_5 и выделяют **II**, т. пл. 153—155° (из петр. эф.). Гидрогенолизом **II** при 3 *ат* получают следы **I**. В суспензию 5,5 *г* *м*-ди-2-цианэтоксибензола и 5 *г* $ZnCl_2$ в 200 *мл* эфира пропускают при 0° HCl (газ), кипятят с Na_2CO_3 и подкислением выделяют **III**, выход 1,6 *г*, т. пл. 173—175 (из сп.). Обработка **III** щелочью с целью получения **I** в мягких условиях не протекает, а в жестких условиях вызывает полимеризацию. Т. К.

64936. Синтезы 2,3-ди-(β-оксиэтоксиэтокси)диоксана. Обенленд, Шеффер (Synthesis of 2,3-bis-

XUM

(β-hydroxyethoxyethoxy)-dioxane. Obenland C. O., Schaeffer B. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955; **77**, № 24, 6681—6682 (англ.)

При действии избытка диэтиленгликолята Na на 2,3-дихлордиоксан (I) получен 2,3-ди-(β-оксиэтоксиэтокси)-диоксан (II). К 10 молям диэтиленгликоля при 80° небольшими порциями добавляют 46 *г* Na, охлаждают до 55°, добавляют по каплям 1 моль **I** и через 5 час. (55—60°) фильтруют. Полученный после отгонки в вакумме 787 *г* диэтиленгликоля остаток фильтруют, перегоняют и получают **II**, выход 39%, т. кип. 214—224°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4730. Л. Л.

64937. Некоторые эфиры тиофенкарбоновой-2 кислоты. Вейнштейн (Some esters of 2-thenoic acid. Weinstein Boris), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6709 (англ.)

Кипячением (4 часа) 0,07 моля тиофенкарбоновой-2 к-ты с избытком (125 *мл*) соответствующего спирта, содержащего 5 *мл* конц. H_2SO_4, получены следующие эфиры (выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): метиловый, 71, 40/0,50, 1,5420, 1,2290; этиловый, 78, 45/0,40, 1,5248, 1,1620; *н*-пропиловый, 75, 57/0,45, 1,5170, 1,1123; изопропиловый, 31, 36/0,05, 1,5120, 1,1026; *н*-бутиловый, 80, 58/0,15, 1,5122, 1,0859; изобутиловый, 60, 43/0,06, 1,5083, 1,0751; *втор*-бутиловый, 32, 46/0,18, 1,5075, 1,0862; *н*-амиловый, 67, 63/0,13, 1,5071, 1,5073, *трет*-изоамиловый, 59, 76/0,07, 1,5068, 1,5093; *н*-дециловый, 83, 130/0,13, 1,4947, 0,9995; бензиловый, 22, 98/0,03, 1,5720, 1,1672. Л. Л.

64938. Получение и спектры поглощения 1,2- и 2,3-дизамещенных производных дибензотиофена. Савицкий (Preparation and absorption spectra of 1,2- and 2,3-disubstituted dibenzothiophene derivatives. Sawicki Eugene), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 4, 608—614 (англ.)

Изучено нитрование 2-карбэтоксиаминодибензотиофена (I) и 2-бензолсульфониламинодибензотиофена (II). При нитровании I получен 1-нитро-2-карбэтоксиаминодибензотиофен (III), превращенный в 1-нитро-2-амино- (IV) и 1,2-диаминодибензотиофен (V). Строение **V** доказано превращением действием SeO_2 в тианафтено-(3,2-е)-пиаселенол, выход 92%, т. пл. 176—177°. Восстановление **IV** дает 2-метил-1-тианафтено-(3,2-е)-бензимидозол (VI). УФ-спектр **IV** аналогичен УФ-спектру 3-амино-4-нитро-9-метилкарбазола (VII) и 2-нитробифенила. Нитрование **II** дает 2-бензолсульфониламино-3-нитродибензотиофен (VIII), гидролиз котого приводит к 2-амино-3-нитродибензотиофену (IX), а восстановление к 2-метил-1-тианафтено-(2,3-f)-бензимидозолу (X). УФ-спектр **IX** аналогичен УФ-спектру 3-амино-2-нитрокарбозола и отличен от спектра **VII**. УФ-спектр соли **IX** аналогичен спектру 3-нитродибензотиофена. 19,9 *г* **I** в 400 *мл* CH_3COOH нитруют 15 *мл* дымящей HNO_3 при ~20° и получают **III**, выход 56—60%, т. пл. 189—190°(из гептана). К горячему р-ру 5 *г* **III** в 100 *мл* метилцеллозольва (МЦ) добавляют 15 *мл* 15%-ного NaOH, кипятят 1—2 часа, выливают в воду и получают **IV**, выход 90%, т. пл. 165—166° (из C_6H_5Cl). Через нагретую суспензию 0,4 *г* **IV** и 2,0 *г* водн. $SnCl_2$ в 8 *мл* МЦ пропускают HCl (газ) и по охлаждении получают **V**, выход 80%, т. пл. 99—100° (разл.; из гептана). К горячему р-ру 1,2 *г* **IV** в 30 *мл* CH_3COOH добавляют р-р 6 *г* $SnCl_2$ в 15 *мл* конц. HCl, кипятят 1,5 часа, охлаждают и выделяют **VI**, выход 82%, т. пл. 263—264° (из водн. МЦ). Нитрование суспензии 2,0 *г* **II** в 55 *мл* CH_3COOH 1,5 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) при 23—35° дает **VIII**, выход 75%, т. пл. 212° (из C_6H_5Cl). 20 *г* **VIII** растворяют в 80 *мл* конц. H_2SO_4, через 4—5 часа (~ 20°) выливают в 800 *г* льда и выделяют **IX**, выход 1%, т. пл. 246—247°. Суспензию 0,6 *г* **VIII** в 15 *мл* горячей CH_3COOH обрабатывают р-ром 3 *г* $SnCl_2$ в 10 *мл* конц. HCl, кипятят 1,5 часа и получают **X**, выход 70%, т. пл. 277—278° (разл.). К суспензии 0,2 *г* **X** в 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют каплю конц. H_2SO_4 и через 3 часа (~20°) получают 2-ацетиламино-3-нитродибензтиофен, выход 85—90%, т. пл. 267—268° (из CH_3COOH). В. В.

64939. Получение и свойства 3-бензотиепин-3-диоксида. Трус, Лотспич (The preparation and properties of 3-benzothiepin 3-dioxide. Truce William E., Lotspeich Frederick J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 848—850 (англ.)

После многочисленных безуспешных попыток синтезирован 3-бензотиепин-3-диоксид (I); циклизацией хлорангидрида S-(β-фенилэтил)-меркаптоуксусной к-ты (II) действием $AlCl_3$ в тетрахлорэтане получен 1-кето-1,2,4,5-тетрагидро-3-бензотиепин (III), окисленный H_2O_2 в CH_3COOH в 1-кето-1,2,4,5-тетрагидро-3-бензотиепин-3-диоксид (IV); восстановление **IV** по Кижнеру не привело к ожидаемому результату, поэтому **IV** восстановлен над скелетным Ni и полученный 1-оксисульфон (V) взаимодействием с PBr_3 превращен в 1-бромсульфон (VI), который бромирован Br_2 в CCl_4 в 1,5-дибром-1,2,4,5-тетрагидро-3-бензотиепин-3-диоксид (VII), причем большая часть **VI** разлагается на SO_2 и, вероятно, α,β,β-трибром-*о*-диэтилбензол; **VII** нагреванием с $N(C_2H_5)_3$ дегидробромирован в **I**. Строение **I** подтверждено каталитич. гидрированием в 1,2,4,5-тетрагидро-3-бензотиепин-3-диоксид (VIII), синтезированный конденсацией *о*-ди-(β-бромэтил)-бензола (IX) с Na_2S и окислением образующегося 1,2,4,5-тетрагидробензотиепина H_2O_2. **I** нитруется дымящей HNO_3 (2 часа, 0° и 3 часа, 20°), вероятно, в бензольном кольце; нитропроизводное, т. пл. 173—176° (из CH_3OH), при восстановлении поглощает $5H_2$; полученный амин диазотируется и при сочетании с β-нафтолом образует с 90%-ным выходом оранжевый краситель. При пиролизе **I** образуется с хорошим выходом нафталин. **I** гидрируется в присутствии Pd с такой же легкостью, как 1,2-дигидро-3-бензотиепин-3-диоксид (X) и ω-стирилметилсульфон, обесцвечивает ацетоновый р-р $KMnO_4$ и хлороформный р-р Br_2 (на свету). **X** не реагирует с SeO_2. Эти свойства, а также УФ- и ИК-спектры показывают не ароматич. характер **I**.

CHR, CHR′, SO₂
V R=H, R′=OH
VI R=H, R′=Br
VII R=R′=Br

К охлаждаемой льдом смеси 1,18 моля $AlCl_3$ и 0,2 *л* $C_2H_2Cl_4$ приливают по каплям 0,567 моля **II** в 160 *мл* $C_2H_2Cl_4$, размешивают 8 час., оставляют на 12 час. при 20°, выливают на лед, нагревают при 60° и из органич. слоя получают **III**, выход 80%, т. пл. 51—53° (из сп.); оксим, т. пл. 150,5—152°. К 0,056 моля **III** в 20 *мл* лед. CH_3COOH приливают при 0° 16 *мл* 30%-ной H_2O_2, оставляют на 24 часа при 20° и отделяют **IV**, выход 70%, т. пл. 133—134,5° (из сп.). 0,0286 моля **IV** в 50 *мл* диоксана восстанавливают над 2 *г* скелетного Ni при 2,8 *ат* и получают **V**, выход 99%, т. пл. 185,5—187°. 0,03 моля PBr_3 и 0,0236 моля **V** оставляют на 14 час. при 20°, продукт нагревают 1 час при 100°, выливают на лед и получают **VI**, выход 80%, т. пл. 175—177° (из CH_3OH). К кипящему р-ру 0,0109 моля **VI** в 0,1 *л* CCl_4, освещенному сильной электролампой, медленно приливают 4,3 *г* Br_2 в 15 *мл* CCl_4 и получают **VII**, выход 18%, т. пл. 188—194°. К 0,0028 моля **VII** в 0,1 *л* кипящего C_6H_6 добавляют 1 *г* $N(C_2H_5)_3$, кипятят 10 мин. и выделяют **I**, выход 61%, т. пл. 161,5—163,5° (из CH_3OH и петр. эф.). 0,0052 моля **I** в 0,1 *л* CH_3OH восстанавливают над скелетным Ni при 3,5 *ат* и получают **VIII**, выход 78%, т. пл. 154—156° (из CH_3OH и петр. эф.). К 0,1 *л* спирта приливают в течение 8 час. 0,02 моля **IX** и 4,8 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 0,3 *л* спирта, кипятят 84 часа, отгоняют спирт, извлекают эфиром, растворяют в 10 *мл*

CH_3COOH, приливают 4,5 *мл* 30%-ной H_2O_2, оставляют на 24 часа при 20° и получают **VIII**, выход 51%. Д. В.

64940. Удобный метод получения индолальдегида-3. **Сваминатхан, Ранганатхан** (A convenient method of preparation of indole-3-aldehyde. Swaminathan S., Ranganathan S.), Chemistry and Industry, 1955, № 53, 1774 (англ.)

Р-р 1,17 *г* индола (I) в 3 *мл* лед. CH_3COOH, разб. до 5 *мл* водой, прибавляют в течение 1 часа к кипящему р-ру 1,4 *г* гексаметилентетрамина в 5 *мл* 66%-ной CH_3COOH, выливают в 150 *мл* воды, получают индолальдегид-3 (II), выход 50%, т. пл. 189—192° (из воды). Такой же выход II получается при ведении р-ции в 66%-ной пропионовой или масляной к-те. Аналогично из 2-фенилиндола получается 2-фенилиндолальдегид-3 с выходом 99%. По методу Даффа (Duff, J. Chem. Soc., 1941, 547) из I не образуется II. Л. Я.

64941. Некоторые реакции 4,7,8,9-тетрагидроизоиндолина и пергидроизоиндола. **Райс, Гроган** (Some reactions of 4,7,8,9-tetrahydroisoindoline and perhydroisoindole. Rice Leonard M., Grogan Charles H.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 12, 1687—1694 (англ.)

С целью синтеза фармакологически активных соединений 4,7,8,9-тетрагидроизоиндолин (I) различными путями превращен в N-β-оксиэтил-**I** (**Iа**), N-карбэтоксиметил-**I** (**Iб**), N-цианметил-**I** (**Iв**), и N-β-бензоилэтил-**I** (**Iг**). Восстановлением **I**, **Iа** или его сложного эфира получены пергидроизоиндол (**II**) и его N-замещ. соответственно. N-карбоксиметил-**I** (**Iд**), полученный из **Iб** не показал ауксиновой активности и не влиял на рост *B. aerogenes*. Для испытания гипотенсивного действия синтезирован триводметилат N-[γ-(1-метилпиперазинил-4)-пропил-**I** (**III**). 150 *г* *цис*-Δ^4-тетрагидрофталимида в аппарате Сокслета восстанавливают 60 *г* $LiAlH_4$ в 1700 *мл* абс. эфира и выделяют 60 *г* **I**, т. кип. 76—80°/15 *мм*, 90—93/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,5110; хлоргидрат, т. пл. 131,5—132,5. Фенилтиомочевинное (ФТ), нафтилмочевинное (НМ), фенилмочевинное (ФМ) и *n*-бромфенилсульфамидное производные **I** имеют т. пл. в °С (из сп.) 164—165, 216—217, 152,5—153,5, 102—103 соответственно. 32 *г* **I** в 300 *мл* CH_3OH гидрируют (~20°, 1 час) в присутствии 0,5 *г* PtO_2, фильтрат упаривают, **II** выделяют в виде: хлоргидрата, т. пл. 123,5—125°; пикрата, т. пл. 162—163° (из CH_3OH); ФТ, т. пл. 176—178°; ФМ, т. пл. 133—135°, и НМ, т. пл. 182—183,5°. Смесь 0,143 моля **I** и 0,0715 моля хлорацетонитрила в 100 *мл* толуола кипятят 4 часа, отфильтровывают при ~0°, хлоргидрат **I** и из фильтрата выделяют **Iв**, выход 69%, т. кип. 80/0,4 *мм*, 67°/0,2 *мм*, n^{20} *D* 1,5031. Из 2 *г* $LiAlH_4$ в эфире и 6 *г* **Iв** (прибавление по каплям и кипячение 2 часа) получают 6,1 *г* N-β-аминоэтил-**I**, т. кип. 97—101°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5067. Дихлоргидрат, т. пл. 180—180,5°. После проведения р-ции Манниха (Blicke, Org. Reactions, 1947, **1**, 329) с **I** и ацетофеноном смесь разбавляют ацетоном и хлоргидрат **Iг** осаждают эфиром, выход 60%, т. пл. 153—155° (из сп.-эф.). В р-р 25,5 *г* **I** в 500 *мл* CH_3OH при ~0° пропускают ток окиси этилена до привеса 8,4—8,8 *г* и оставляют в закрытом сосуде при ~20° на 12 час., получают **Iа**, выход 63%, т. кип. 85—90°/1 *мм*. 7 *г* **Iа** в CH_3OH гидрируют в присутствии 5%-ного Pd/C, из фильтрата перегонкой выделяют 5,5 *г* N-β-оксиэтил-**II** (**IIа**), т. кип. 78—82°/0,75 *мм*. Смесь **Iа** и *n*-нитробензоилхлорида (по 0,03 моля) в 90 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа, получают 10 *г* хлоргидрата *n*-нитробензойного эфира **Iа** (**IV**), т. пл. 157—158° (из сп.-эф.). Аналогично из **IIа** получают хлоргидрат *n*-нитробензойного эфира **IIа**, выход почти колич., т. пл. 171,5—172,5°, из которого гидрированием аналогично **IIа** получают монохлоргидрат *n*-аминобензойного эфира **IIа**, т. пл. 229—231°. Последний получен также при гидрировании **IV**. 0,26 моля **I** и 0,13 моля $ClCH_2COOC_2H_5$ в 150 *мл* толуола кипятят 4 часа, при ~0° отфильтровывают хлоргидрат **I** и из фильтрата получают 21 *г* **Iб**, т. кип. 73—75°/0,2 *мм*. Из 10,5 *г* **Iб** в 40 *мл* абс. спирта и 1 *экв* 0,5 н. KOH в спирте через 3 дня выделяют **Iд**, т. пл. 146—147° (моногидрат; из этилацетата). 10,5 *г* **Iб** в 50 *мл* 95—100%-ного этилендиамина кипятят 8 час. и перегоняют, фракцию т. кип. 173—179°/0,5 *мм* обрабатывают спирт. HCl и эфиром осаждают дихлоргидрат N-(2-имидазолметил)-**I**, т. пл. 176,5—178,5° (моногидрат, из ацетона-эф.-сп.). Смесь **IIа** и дифенилацетилхлорида (по 0,05 моля) в 50 *мл* C_6H_6 оставляют на ~12 час., затем кипятят 2 часа, экстрагируют 10%-ной HCl, вытяжку подщелачивают и извлекают эфиром. Операцию выделения повторяют еще 2 раза. В-во обрабатывают спирт. HCl и эфиром, получают хлоргидрат дифенилуксусного эфира **IIа** (закристаллизовался через 2 месяца; т. пл. 129—130°, из этилацетата). К р-ру 0,5 моля N-метилпиперазина в 150 *мл* C_6H_6 по каплям прибавляют р-р 0,5 моля акрилонитрила в ~25 *мл* C_6H_6, кипятят несколько часов и получают 1-метил-4-цианэтилпиперазин, выход 79,5%, т. кип. 68—72°/0,3 *мм*, n^{20} D 1,7444, который (58 *г*) при восстановлении $LiAlH_4$ дает 23 *г* 1-метил-4-(γ-аминопропил)-пиперазина (**V**), т. кип. 52°/0,3 *мм*. Смешивают 0,13 моля *цис*-Δ^4-тетрагидрофталевого ангидрида и 0,14 моля **V**, после экзотермич. р-ции осторожно нагревают до 170—190°, выдерживают 2 часа и перегонкой получают 33 *г* 1-метил-4-(γ-тетрагидрофталимидопропил)-пиперазина, т. кип. 160—165°/0,2 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 258—259° (разл.; из CH_3OH). 30 *г* основания прибавляют по каплям к 15 *г* $LiAlH_4$ в 1 *л* абс. эфира и выделяют N-[γ-(1-метилпиперазинил-4)-пропил]-**I**, т. кип. 136—142°/0,1 *мм*; трихлоргидрат, т. пл. 270—271° (разл.; из *изо*-$C_5H_{11}OH$). **III** (действием избытка CH_3J в CH_3OH), т. пл. 217—218° (из CH_3OH). Б. Д.

64942. Изоиндоленины в качестве промежуточных продуктов в синтезе фталоцианинов. **Бауман, Бинерт, Рен, Фольман, Вольф** (Isoindolenine als Zwischenprodukte der Phthalocyanin-Synthese. Baumann Fritz, Bienert Berthold, Rösch Georg, Vollmann Heinrich, Wolf Walther), Angew. Chem., 1956, **68**, № 4, 133—150 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор химии изоиндоленинов (I), содержащих или не содержащих металлы, и продуктов их конденсации. Из высокомолекулярных Cu-, Ni- или Co-комплексов I в мягких условиях образуются фталоцианины, что позволяет проводить этот процесс непосредственно на волокне, причем можно исходить также из мономолекулярных соединений. Такие I под названием «фталогены» выпускаются Фарбенфабрик Байер (Леверкузен). В. З.

64943. Синтез N-пропеноксида карбазола. **Езриелев И. М., Ларин Н. А.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 791—793

Получен N-пропеноксид карбазола (I) конденсацией калийкарбазола (II) с эпихлоргидрином (III). К р-ру 30 *мл* **III** в 100 *мл* C_6H_6 (или эфира) прибавляют 16—17 *г* **II** в течение 40—45 мин. при т-ре не выше 30—35°, оставляют на 15—20 час., добавляют еще 30—50 *мл* C_6H_6; после удаления KCl и C_6H_6 получают **I**, выход 24%, т. пл. 108—109° (из сп.). **II** получен сплавлением 16,7 *г* карбазола и 5,6 *г* KOH при 220—250°. Н. Ш.

64944. 2,4-диоксо-3,3-диалкил-6-алкил (арил и аралкил)-пиперидины. **Луц, Шнидер** (2,4-Dioxo-3,3-dialkyl-6-alkyl(aryl und aralkyl)-piperidine. Lutz A. H., Schnider O.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 81—86 (нем.; рез. англ.)

В р-ции 2,4-диоксо-3,3-диалкилтетрагидропиридинов (I) с металлорганич. соединениями (II) участвуют 2 моля **II**; 1 моль **II** реагирует с подвижным H, второй — при-

соединяется (1,4-присоединение) к системе C = C — —C = O с образованием после гидролиза 6-алкил-(арил и аралкил)-I. Так же реагируют с **II** 5-алкил-I и N-алкил-I; в первом случае, вследствие пространственных затруднений, выход 6-алкилпроизводного ниже; во втором случае в р-цию вступает (по типу 1—4 присоединения) только 1 молекула **II**. К р-ру 1 моля CH_3MgBr в 500 *мл* сухого эфира прибавляют при размешивании теплый р-р 80 *г* 2,4-диоксо-3,3-ди-*н*-пропилтетрагидропиридина в 500 *мл* сухого C_6H_6 с такой скоростью, чтобы смесь слабо кипела, кипятят 1 час, охлаждают, обрабатывают при охлаждении 300 *мл* 2 н. H_2SO_4; после обычной обработки получают 2,4-диоксо-3,3-ди-*н*-пропил-6-метилпиперидин, выход 92%, т пл. 97—98° (из бзл.-петр. эф.); строение доказано его получением (выход 81,5%) при гидрировании 2,4-диоксо-3,3-ди-*н*-пропил-6-метилтетрагидропиридина над скелетным Ni в CH_3OH при 100° и 70 *ат*. Аналогично получают следующие замещ. 2,4-диоксо-3,3-диэтилпиперидины (указаны заместители, т. пл. в °С, неиспр.): 6-CH_3, 92—93; 6-C_2H_5, 72; 5,6-диметил, 69—70; 6-*н*-C_4H_9, 50—51; 6-*изо*-C_3H_7, 100; 6-*н*-$CH_3OC_4H_8$, 41; 6-C_6H_5, 104; 6-$C_6H_5CH_2$, 129; 6-$C_6H_5CH_2CH_2$, 99—110; 6-$CH_2{=}CHCH_2$, 151—152; 1-6-диметил, —, т. кип. 143°/10 *мм*; 1-CH_3-6-*изо*-C_3H_7, —,(выход 95%, т. кип. 91—92°/0,015 *мм*; 1-CH_3-6-C_6H_5 —, т. кип. 143°/0,04 *мм*, и другие замещ. 2,4-диоксопиперидины (указаны заместители, т. пл. в °С, неиспр.): 3,3-диметил-6-*изо*-C_3H_7, 151—152; 3,3-диметил-6-C_6H_5 (**III**), 168 (из CH_3OH), выход 78%; 3-CH_3-3-C_2H_5-6-C_6H_5, 123—124; 3,3-ди-*н*-C_3H_7-5,6-диметил, 96. **III** получен также с C_6H_5Li вместо C_6H_5MgBr. Соединения обладают снотворным (6-алкил) или антиконвульсивным (6-арил) действием (см. также Festschrift Emil Barel, 1936, 195; РЖХим, 1955, 16361). А. Г.

64945. О некоторых амидах β-пиперидинопропионовой кислоты, обладающих анестетическим действием. **Профт, Юмар** (Über einige β-Piperidinopropionsäureamide mit anästhetischer Wirkung. Profft Elmar, Jumar Alfred), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 2, 90—98 (нем.)

Для изучения фармакодинамич. действия син. езированы N-замещ. амиды β-пиперидинопропионовой к-ты. К 75 *г* 4-$H_2NC_6H_4OC_3H_7$-*н* и 50 *г* Na_2CO_3 в 500 *мл* ацетона при 10—20° прибавляют по каплям 63,5 *г* $ClCH_2CH_2COCl$ (**I**), кипятят 15 мин., выливают в 2500 *мл* разб. HCl, получают 4-$C_3H_7OC_6H_4NHCOCH_2CH_2Cl$ (**II**), выход 97%, т. пл. 118° (из сп.). К 60,3 *г* **II** в 500 *мл* спирта прибавляют 43 *г* пиперидина (**III**), кипятят 5 час., отгоняют спирт до ~0,5 объема, прибавляют 400 *мл* воды и 120 *мл* конц. HCl извлекают эфиром, водн. слой подщелачивают, извлекают эфиром и HCl (газом) осаждают 4-$C_3H_7OC_6H_4NHCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$ · HCl (**IV**), выход 98%, т. пл. 188—189° (из сп.-ацетона). К 13,5 *г* 4-$H_2NC_6H_4COCH_3$ в 120 *мл* C_5H_5N прибавляют по каплям 13 *г* **I**, через ~12 час. выливают в разб. H_2SO_4, получают 4-$CH_3COC_6H_4NHCOCH_2CH_2Cl$ (**V**), выход 51%, т. пл. 159° (из сп.). 6,75 *г* **V** и 5,1 *г* **III** в 15 *мл* спирта кипятят 5 час., разбавляют водой, подщелачивают, извлекают эфиром и HCl (газом) осаждают 4-$CH_3COC_6H_4NHCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$·HCl (**VI**), выход 43%, т. пл. 202°. Аналогично **II** и **IV**, из **I** и 4-$O_2NC_6H_4NH_2$ синтезируют 4-$O_2NC_6H_4NHCOCH_2CH_2Cl$ (**VII**), выход 97%, т. пл. 171° (из сп.), а из **VII** и **III** синтезируют 4-$O_2NC_6H_4NHCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$·HCl (**VIII**), выход 57%, т. пл. 222—223,5° (из сп.). К р-ру 3,2 *г* **VIII** в 230 *мл* 5 н. HCl в спирте прибавляют 20 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, кипятят 5 час., охлаждают, осадок растворяют в воде, подщелачивают, выделившееся основание упаривают со спирт. HCl досуха, получают 4-$H_2NC_6H_4NHCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$·HCl (**IX**), выход 60%. К эфирному р-ру 4-$H_2NC_6H_4COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (**X**) (из 6,85 *г* хлоргидрата **X**) прибавляют по каплям 3,5 *г* **I**, выдерживают 1 час при ~20°, кипятят 15 мин. и выделяют 7,6 *г* 4-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OOCC_6H_4NHCOCH_2CH_2Cl$ (**XI**) Из **XI**, аналогично синтезу **IV**, получают 4 *г* 4-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OOCC_6H_4NHCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$·HCl (**XII**), т. пл. 225° (из сп.). К 215 *г* конц. H_2SO_4 при —10° прибавляют по каплям 71,2 *г* 4-$C_3H_7OC_6H_4COCH_3$ (см. Chem. Techn., 1952, 4, 243) и затем 162 *г* смеси (120 *г* H_2SO_4(*d* 1,84) + +600 *г* HNO_3 (*d* 1,48), через 3 часа выливают в ледяную воду, получают 3-NO_2-4-$C_3H_7OC_6H_3COCH_3$ (**XIII**), выход 70%, т. кип. 163—166°/0,7 *мм*, т. пл. 58,5° (из сп.). Р-р **XIII** в спирте гидрируют над скелетным Ni при 35—40° и 25 *ат*, фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в эфире и фракционно осаждают HCl (газом). Получают 3-H_2N-4-$C_3H_7OC_6H_3COCH_3$·HCl (**XIV** — основание), выход 83%, т. пл. 188—189° (разл.; из воды и сп.). **XIV**, т. кип. 202—206°/14 *мм*, т. пл. 58°. Аналогично **V**, из **XIV** и **I** синтезируют 2-C_3H_7O-5-$CH_3COC_6H_3NHCOCH_2CH_2Cl$ (**XV**), т. пл. 106,5—107° (из CH_3OH), и из **XV** и **III** получают 2-C_3H_7O-5-$CH_3COC_6H_3NHCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$·HCl (**XVI**), выход 66%, т. пл. 155° (из сп.). Аналогично, из **I** и 2-C_3H_7O-5-NO_2-$C_6H_3NH_2$ получают 2-C_3H_7O-5-NO_2-$C_6H_3NHCOCH_2CH_2Cl$ (**XVII**), т. пл. 111,5° (из сп.), а из **XVII** и **III** — 2-C_3H_7O-5-NO_2-$C_6H_3NHCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$·HCl (**XVIII**), выход 77%, т. пл. 194—195° (из сп.-ацетона). К р-ру 110 *г* $C_6H_5CH_2NH_2$ в 400 *мл* воды при 0—5° одновременно прибавляют по каплям 127 *г* **I** и 40 *г* NaOH в 60 *мл* воды. Получают $C_6H_5CH_2NHCOCH_2CH_2Cl$ (**XIX**), выход 95%, т. пл. 94°. Из **XIX** и **III** получают $C_6H_5CH_2NHCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$·HCl (**XX**), т. пл. 84° (из хлф. осажден эф.). Аналогично **II**, из 4-$C_3H_7OC_6H_4CH_2NH_2$ и **I** синтезируют 4-$C_3H_7OC_6H_4CH_2NHCOCH_2CH_2Cl$ (**XXI**), выход 73%, т. пл. 119° (из сп.). Конденсацией **XXI** и **III** получают 4-$C_3H_7OC_6H_4CH_2NHCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$·HCl (**XXII**), выход 82%, т. пл. 92—93° (из ацетона). Подобно синтезу **XIX** и **XX**, из $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ и **I** получают $C_6H_5CH_2CH_2NHCOCH_2CH_2Cl$ (**XXIII**), выход 95%, а из **XXIII** и **III** — $C_6H_5CH_2CH_2NHCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$·HCl (**XXIV**), выход 60%, т. пл. 128° (из сп.). К р-ру 48 *г* параформальдегида в 200 *мл* конц. HCl прибавляют по каплям 136 *г* $C_3H_7OC_6H_5$ в 100 *мл* C_6H_6, выдерживают 4 часа при 15—20°, непрерывно пропуская в смесь ток HCl (газа), бензольный слой промывают охлажд. насыщ. р-ром NaCl и получают 4-$C_3H_7OC_6H_4CH_2Cl$ (**XXV**), выход 68% т. кип. 140°/12 *мм*. К конц. р-ру 75 *г* NaCN и 12 *г* NaJ в воде прибавляют по каплям р-р 100,1 *г* **XXV** в ацетоне, кипятят 15 час. и извлекают эфиром 4-$C_3H_7OC_6H_4CH_2CN$ (**XXVI**), выход 53%, т. кип. 166°/ /11 *мм*. **XXVI** в спирте гидрируют над скелетным Ni в присутствии NH_3. После обычной обработки выделяют 4-$C_3H_7OC_6H_4CH_2CH_2NH_2$·HCl (**XXVII**), т. пл. 235—240°. Подобно синтезу **XIX** и **XX** из **XXVII** и **I** получают 4-$C_3H_7OC_6H_4CH_2CH_2NHCOCH_2CH_2Cl$ (**XXVIII**), выход 98%, т. пл. 100° (неочищ.), а из **XXVIII** и **III** — 4-$C_3H_7OC_6H_4CH_2CH_2NHCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$·HCl (**XXIX**), выход 87%, т. пл. 83° (из сп.). Аналогично, из $C_6H_5(CH_3)CHNH_2$ и **I** синтезируют $C_6H_5(CH_3)CHNHCOCH_2CH_2Cl$ (**XXX**), выход 98%, т. кип. 165—168°/0,8 *мм* (при перегонке частично отщепляется HCl), а из **XXX** и **III** синтезируют $C_6H_5(CH_3)CHNHCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$·HCl (**XXXI**), выход 70%, т. пл. 121° (из сп.-ацетона). 4-$C_3H_7OC_6H_4C(CH_3){=}NOH$ в спирте гидрируют над скелетным Ni при 40—50° и 40 *ат*, выделяют 4-$C_3H_7OC_6H_4CH(CH_3)NH_2$·HCl (**XXXII**), т. пл. 161° (из сп.). Аналогично **XIX** и **XX**, из **XXXII** и **I** синтезируют 4-$C_3H_7OC_6H_4CH(CH_3)NHCOCH_2CH_2Cl$ (**XXXIII**), выход 92%, т. пл. 80,5° (из сп.), а из **XXXIII** и **III** — 4-$C_3H_7OC_6H_4CH(CH_3)NHCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$·HCl (**XXXIV**), выход 84%, т. пл. 162° (из сп.). 92 *г* **XXV**, 140 *г* уротропина и 425 *мл* 50%-ной CH_3COOH кипятят

3 часа, охлаждают, прибавляют 175 *мл* конц. HCl, кипятят 30 мин., извлекают эфиром и выделяют 4-$C_3H_7OC_6H_4CHO$ (**XXXV**), выход 72,5%, т. кип. 129—130°/10 *мм* (в атмосфере N_2), $n^{20}D$ 1,5440. 32,8 *г* **XXXV** в 30 *мл* C_4H_9OH + 12,2 *г* $H_2NCH_2CH_2OH$ кипятят 4 часа, получают (вероятно) 4-$C_3H_7OC_6H_4CH{=}NCH_2CH_2OH$ (**XXXVI**), выход 88%, т. кип. 186—187°/10 *мм*, т. пл. ~48°. **XXXVI** в спирте гидрируют над скелетным Ni, выделяют 4-$C_3H_7OC_6H_4CH_2NHCH_2CH_2OH \cdot HCl$ (**XXXVII**), т. пл. 130° (из ацетона). Действием 3 *г* **I** и 1,5 *г* NaOH на 2,5 *г* **XXXVII** получают 2,4 *г* 4-$C_3H_7OC_6H_4CH_2N(CH_2CH_2OCOCH_2CH_2Cl)COCH_2CH_2Cl$, который последующим действием **III** превращают в 4-$C_3H_7OC_6H_4CH_2N(CH_2CH_2OCOCH_2CH_2NC_5H_{10}(COCH_2CH_2NC_5H_{10} \cdot 2HCl$ (**XXXVIII**), выход 53%, т. пл. 214° (из водн. ацетона). К 34 *г* **III** в 150 *мл* C_6H_6 прибавляют при ~0° по каплям 27,5 *г* **I** в 100 *мл* C_6H_6, через 3 часа фильтруют **III**·HCl, фракционируют, получают смесь, т. кип. 109—112°/0,4 *мм*, $C_5H_{10}NCOCH_2CH_2Cl$ (90,6%) (**XXXIX**) и $C_5H_{10}NCOCH{=}CH_2$ (9,4%). Аналогично предыдущим синтезам, из XXXIX и **III** получают $C_5H_{10}NCOCH_2CH_2NC_5H_{10} \cdot HCl$ (**XL**), выход 89,5%, т. пл. 236° (из сп.). Анестетич. действие **XVIII**, **XX**, **XXXIV** превышает действие «фаликаина» (4-$C_3H_7OC_6H_4COCH_2CH_2NC_5H_{10} \cdot HCl$), который примерно в 10 раз активнее «новокаина»; **VI**, **XXIV**, **XXIX**, **XXXI** и **XL** по анестетич. действию равны «фаликаину»; действие **XX**, как анальгетика, превышает действие «пирамидона» и действие **IV**, **XII**, **XVI**, **XXII** и **XL** примерно равно действию «пирамидона». Приведены данные о токсичности синтезированных препаратов для мышей. А. Г.

64946. Конденсация α-пиколилкарбинолов с некоторыми соединениями, имеющими активную метиленовую группу. Сёно, Ясумура, Ода (α-ピコリルカルビノールと活性メチル化合物との縮合反應に關する研究. 庄野達哉, 安村友秀, 小田良平), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 12, 900—902 (япон.)

Ацетофенон (22,5 *г*), 2,16 *г* Na и α-пиколилкарбинол (**I**) (кол-во не указано) бурно реагируют при 140°; смесь встряхивается затем при 163—175° в течение 3 час., нейтрализуется HCl, экстрагируется C_6H_6. Получено 1,4 *г* фенил-γ-(2-пиридил)-пропилкетона, т. кип. 181—184°/4 *мм*. Подобная р-ция между 28 *г* пропиофенона, 1,9 *г* Na и 10 *г* **I** (180°, 4 часа) приводит к образованию 4 *г* фенил-α-метил-γ-(2-пиридил)-пропилкетона, т. кип. 165—169°/2 *мм*. Из 28 *г* *n*-метилацетофенона, 1,9 *г* Na и 10 *г* **I** (170°, 4 часа) получено 2,1 *г* *n*-толил-γ-(2-пиридил)-пропилкетона, т. кип. 188—199°/3 *мм*. Описанное выше пиридилэтилирование оказалось неприменимым для циклогексанона, метилизобутилкетона, малонового эфира и ацетамида. Н. К.

64947. β-(Пиридил-4)-глутаровая кислота и продукты ее превращений. Рубцов М. В., Михлина Е. Е., Фурштатова В. Я., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 445—449

Описаны превращения производных β-(пиридил-4)-глутаровой к-ты (**I**). Из диэтилового эфира **I** (**II**) получены ее диамид (**III**), дигидразид (**IV**), дибензиламид (**V**), ди-(диэтиламиноэтиламид) (**VI**), ди-(диэтиламинопропиламид) (**VII**). Восстановлением **VI** и **II** получены соответственно 1,5-ди-(диэтиламиноэтиламино)-3-(пиридил-4)-пентан (**VIII**) и 3-(пиридил-4)-1,5-диоксипентан (**IX**). Действие $SOCl_2$ на **IX** приводит к 3-(пиридил-4)-1,5-дихлорпентану (**X**), который с бензиламином (**XI**) превращен в N-бензил-4-(пиридил-4)-пиперидин (**XII**). Гидрированием **II** получен диэтиловый эфир β-(пиперидил 4)-глутаровой к-ты (**XIII**) (к-та — **XIV**), из которого синтезированы производные **XIV**: диамид (**XV**), дибензиламид (**XVI**) и ди-(диэтиламиноэтиламид) (**XVII**). **XVI** восстановлен $LiAlH_4$ до 1,5-дибензиламино-3-(пиперидил-4)-пентана (**XVIII**). 3 *г* **II** кипятят 8 час. с 23 *мл* 1 н. KOH, нейтрализуют 1 н. HCl, упаривают досуха, извлекают горячим спиртом; выход **I** 99%, т. пл. 183—185°. 3 *г* **II**, 3 *мл* гидразингидрата и 10 *мл* спирта кипятят 4 часа; выход **IV** 91,5%, т. пл. 189—190°. 7 *г* **II**, 70 *мл* 29%-ного NH_4OH и 70 *мл* спирта встряхивают 25 час., упаривают досуха, перетирают с эфиром; выход **III** 84,8%, т. пл. 192—194° (из сп.), аналогично из **XIII** получают **XV**, выход 51%, т. пл. 186° (из сп.-эф.). 5 *г* **II** кипятят 20 час. с 10,2 *г* бензиламина (**XIX**), разбавляют эфиром; выход **V** 92,3%, т. пл. 152—153°. Аналогично из 3 *г* **II** и 8 *г* диэтиламиноэтиламина (**XX**) получено 87% **V**, т. пл. 100—102°, из 2 *г* **II** и 1,96 *г* диэтиламинопропиламина — 1 *г* **VII**, т. кип. 220—250°/0,3 *мм*, из 3 *г* **XIII** и 10 *г* **XX** — 57% **XVII**, т. кип. 170—190°/0,4 *мм*. 3 *г* **II** в 5 *мл* диэтиламиноэтанола (**XXI**) нагревают с алкоголятом **XXI** (из кусочка Na в 15 *мл* **XXI**) при 148—150° 3 часа с отгонкой спирта. Выход ди-(диэтиламиноэтилового) эфира **I** 64,3%, т. кип. 195—197°/0,2 *мм*. 6 *г* **II** восстанавливают 3,54 *г* $LiAlH_4$ в 60 *мл* C_6H_6 (кипячение 2 часа); выход **IX** 86%, т. пл. 64—66°. К 1,9 *г* хлоргидрата **IX** в $CHCl_3$ прибавляют 12 *мл* $SOCl_2$, кипятят 1 час, р-ритель отгоняют, обрабатывают 50%-ным р-ром K_2CO_3 и извлекают $CHCl_3$, получают **X**, выход 42,7%, т. кип. 121—122°/0,35 *мм*. 3 *г* **VI** в 80 *мл* C_6H_6 восстанавливают 1,04 *г* $LiAlH_4$ в 30 *мл* эфира (кипячение 20 час.); выход **VIII** 58%, т. кип. 193—197°/0,4 *мм*, $n^{18}D$ 1,5047; пикрат, т. пл. 103—105°. 0,85 *г* **X** и 10 *мл* **XIX** кипятят 7 час., получают **XII**, т. кип. 160—164°/0,3 *мм*, $n^{23}D$ 1,5733; пикрат, т. пл. 215—216°. 34 *г* **II** в 22,2 *мл* 21%-ного спирт. р-ра HCl и 300 *мл* абс. спирта гидрируют с 0,7 *г* PtO_2 30 час.; выход **XIII** 93%, т. кип. 131—132°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,4688. 2 *г* **XIII** кипятят с 1 н. NaOH (8 час.), осаждают Ag-соль **XIV** (при 80°) и разлагают ее H_2S (при 50°); выход **XIV** 63,8%, т. пл. 213°; хлоргидрат, т. пл. 174—175°. 2 *г* **XIII** кипятят 40 час. с 10 *г* **XIX**; выход **XVI** 69%, т. пл. 163—167°. 2 *г* хлоргидрата **XIV** нагревают с 8 *мл* $SOCl_2$ (2 часа, 50—55°), удаляют $SOCl_2$, прибавляют 50 *мл* эфира и обрабатывают 5 *г* **XIX**; выход **XVI** 54%, т. пл. 167°. 2 *г* **XVI**, 0,9 *г* $LiAlH_4$, 40 *мл* эфира и 60 *мл* диоксана нагревают при 70° 20 час.; выход **XVIII** 38%, т. кип. 255—270°/0,5 *мм*. Л. Я.

64948. Действие азотной кислоты на метилольные производные 4-этилпиридина. Рубцов М. В., Никитская Е. С., Усовская В. С., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2453—2457

При окислении смеси метилольных производных 4-этилпиридина (**I**) HNO_3 получены изоникотиновая к-та (**II**) и 4-(α,α-динитроэтил)-пиридин (**III**). Каталитич. восстановление **III** приводит к 4-(α-аминоэтил)-пиридину (**IV**); последний синтезирован также из 4-ацетилпиридина (**V**) через его оксим (**VI**). Выделены *цис*- и *транс*-изомеры **VI**. 5,35 *г* 4-этилпиридина (**VII**) и 18 *г* 33%-ного формалина кипятят 15 час., избыток HCHO отгоняют с паром, водн. р-р упаривают в вакууме до объема 12 *мл*, остаток обрабатывают абс. спиртом (с отгонкой) и высушивают в вакууме. После промывания эфиром получают кристаллич. диметилольное производное **VII**, выход 65,5%, т. пл. 93—95° (из сп.); из эфирного р-ра выделяют монометилольное производное **VII**, выход 26,6%, т. кип. 117°/0,35 *мм*. К упаренному до 12 *мл* водн. р-ру **I** (из 5,35 *г* **VII**) одновременно прибавляют за 20—25 мин. при 96—100° 66 *г* 25%-ной H_2O_2 и 56,8 *г* 92,8%-ного меланжа, нагревают (100—110°, 5 час.), охлаждают до 17—20° и прибавляют 40—42 *г* Na_2CO_3 (pH ~3,6). Сухой осадок (смесь **II** и **III**) обрабатывают эфиром, получают 3,3 *г* **II**, т. пл. 306—308° и (из эфир. фильтрата) 0,65 *г* **III**, т. пл. 55—57°; хлоргидрат, т. пл. 148—150°; пикрат, т. пл. 137°. 19,7 *г* **III** восстанавливают над 20 *г* скелетного Ni в 200 *мл* спирта (40—60 *мм* вод. ст., 96 час.), выход **IV** 84,8%, т. кип. 78—80°/0,5 *мм*; дихлоргидрат,

т. пл. 235—237°. Из 9,84 *г* **V**, 5,01 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 7,34 *г* K_2CO_3 в 60 *мл* воды получают **VI**, который извлекают эфиром, выход 92%. Многократной кристаллизацией из C_6H_6 выделяют **VI** с т.пл. 121—123° (растворимость в кипящем C_6H_6 1 : 10) и **VI** с т. пл. 157—159° (растворимость в кипящем C_6H_6 1 : 35). 5 *г* **VI** гидрируют над Pd (из 1 *г* $PdCl_2 \cdot 2H_2O$) в 100 *мл* спирта (40—60 *мм* вод. ст., 8 час.); выход **IV** 80,3%. Л. Я.

64949. О некоторых продуктах конденсации гидразида изоникотиновой кислоты с кетокислотами. Белломонте (Su alcuni composti di condensazione dell'idrazide isonicotinica con chetoacidi Bellomonte Guido), Rend. Ist. super. sanità, 1955, **18,** № 4—8, 615—619 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Конденсацией гидразида изоникотиновой к-ты (**I**) с *о*-бензоил-(**II**), *о*-(4-хлорбензоил)-(**III**), *о*-(2-бензаминобензоил)-бензойной к-той (**IV**) и изатином (**V**) получены изоникотинилгидразоны **II**, **III**, **IV** и **V**. 4 *г* **I** и 4 *г* **II** нагревают до 200°, извлекают водой, в остатке изоникотинилгидразон изоникотинилгидразида **II**, т. пл. 218—220° (из сп., по Кофлеру); при щел. омылении дает 4-окси-1-фенилфталазин. Аналогично получен (при 120°) изоникотинилгидразон **III**, т. пл. 269—271° (из CH_3COOH). 3 *г* *о*-(2-аминобензоил)-бензойной к-ты нагревают на водяной бане $^3/_4$ часа с 4 *г* C_6H_5COCl, экстрагируют холодным спиртом, промывают эфиром, в остатке **IV**, т. пл. 235—237° (из сп.); **IV** нагревают $^1/_4$ часа с **I** при 200°, получают изоникотинилгидразон *о*-(2-бензаминобензоил)-бензойной к-ты, т. пл. 270—275° (из сп.). 3 *г* **V** и 4,5 *г* **I** в 30 *мл* спирта кипятят 1 час, выделяют изоникотинилгидразон **V**, т. пл. 270—275° (из CH_3COOH), при действии р-ра щелочи превращается в соль изоникотинилгидразона *о*-аминофенилглиоксиловой к-ты. Л. Я.

64950. Метиловый эфир 1-метил-1,2,3,6-тетрагидроизоникотиновой кислоты. Лайл, Перловский, Тросцянец, Лайл (Methyl 1-methyl-1,2,3,6-tetrahydroisonicotinate. Lyle Robert E., Perlowski Edward F., Troscianiec Henry J., Lyle Gloria G.), J. Organ. Chem., 1955, **20,** № 12, 1761—1766 (англ.)

Показано, что при действии $NaBH_4$ на иодметилат (**I**) и бромметилат (**II**) метилового эфира изоникотиновой к-ты (**III**) образуется метиловый эфир 1-метил-1,2,3,6-тетрагидроизоникотиновой к-ты (**IV**). Иодгидрат последнего (**V**) образуется также в смеси с иодгидратом (**VI**) метилового эфира 1-метилизонипекотиновой к-ты (**VII**), при гидрировании **I** над Pt (из PtO_2). Образование **V** в этом случае обусловлено, вопреки литературным данным (см. Chem. Abstrs, 1931, **33,** 7301), не менее длительным контактом с H_2, а отравлением катализатора. Так, при гидрировании **II** с нормальным катализатором получен исключительно **VII** в виде бромгидрата (**VIII**); при гидрировании же **I** с отработанным катализатором образуется только **V**. Положение двойной связи в **IV** установлено спектрографически. Смесь 0,17 моля **III** и 0,36 моля CH_3Br в 100 *мл* CH_3OH оставляют на 21 час; получают **II**, выход 95%, т. пл. 163—165° (разл.; из $CHCl_3$). К р-ру 10,8 *г* **I** или **II** в 200 *мл* абс. CH_3OH небольшими частями и при охлаждении прибавляют 6 *г* $NaBH_4$, размешивают при ~20° 0,5 часа, отгоняют в вакууме 150 *мл* CH_3OH, остаток разбавляют водой, насыщают Na_2CO_3 и извлекают эфиром; при фракционировании получают **IV**, выход 70—75%, т. кип. 96—97°/ 7 *мм*, 106—110°/14 *мм*, $n^{28}D$ 1,4776, $n^{25}D$ 1,4788; пикрат, т. пл. 134—135° (из сп.), 134—135° (из CH_3OH); иодметилат, т. пл. 210—212° (из сп.), 203—205 (из CH_3OH). Р-р 10 *г* **I** (или **II**) в 100 *мл* CH_3OH взбалтывают с 0,2 *г* PtO_2 до прекращения поглощения H_2 (начальное давл. 2—3 *ат*), фильтруют и отгоняют в вакууме р-ритель. В случае **I** дробной кристаллизацией из смеси CH_3OH-эфир получают **V**, выход 15%, т. пл. 154,5—155,5°, и **VI**, выход 14%, т. пл. 127,5—128°; основание, т. кип. 83—86°/7 *мм*; пикрат, т. пл. 142—143° (из сп.); иодметилат, т. пл. 150—151° (из сп.). В случае **II** получают только **VIII**, выход 90%, т. пл. 137—138° (из смеси CH_3OH-эф.). Р-р 20 *г* **I** в 90 *мл* CH_3OH гидрируют с отработанным катализатором, получают **V**, выход 71%. При гидрировании 15 *г* **III** над Pt (из PtO_2) получен метиловый эфир изонипекотиновой к-ты (**IX**), выход 11,08 *г*, т. кип. 107—110°/22 *мм*, $n^{25}D$ 1,4635; хлоргидрат, т. пл. 160—161°; пикрат, т. пл. 111—112°. При восстановительном метилировании **IX** получен **VII**, т. кип. 99—100°/20 *мм*; пикрат, т. пл. 147—148°; иодметилат, т. пл. 148—149°. В целях получения сравнительных спектрографич. данных действием $NaBH_4$ на иодметилат метилового эфира никотиновой к-ты, как описано выше для **IV**, синтезирован ареколин, выход 36%, т. кип. 95—100°/10 *мм*, $n^{28}D$ 1,4778; иодметилат, т. пл. 167—170° (из сп.); пикрат, т. пл. 110—112° (из сп.). А. Т.

64951. Хинолизины и хинолизидины. Часть I. Восстановление 4-оксохинолизидинов литийалюминий гидридом. Льюис, Шоппи (Quinolizines and quinolizidines. Part I. Reduction of 4-oxoquinolizidines by lithium aluminium hydride. Lewis H. R., Shoppee C. W.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 313—318 (англ.)

При восстановлении $LiAlH_4$ 4-оксохинолизидина (**I**), (±)-3-этоксикарбонил-**I** (**II**) и (±)-1α-метоксикарбонил-**I** (**III**) получают соответственно хинолизидин (**IV**), (±)-3-оксиметилхинолизидин (**V**) и (±)-лупинин (**VI**). При окислении **V** CrO_3 в H_2SO_4 получают (±)-хинолизидинкарбоновую-3 к-ту (**VII**). К р-ру 1 *г* $LiAlH_4$ в 30 *мл* эфира прибавляют, перемешивая, 200 *мл* тетрагидрофурана (**VIII**), кипятят 10 мин., прибавляют 2,3 *г* **I** в 100 *мл* **VIII**, кипятят 2 часа и выделяют **IV**, выход 69%, т. кип. 162°/24 *мм*. Из 2,9 *г* **I** и 1,2 *г* $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 2 часа) выделяют **IV**, выход 76%. Р-р 4,6 *г* **II** в 280 *мл* **VIII** прибавляют к р-ру 2 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* эфира, отгоняют до т-ры паров ~62°, кипятят 3 часа, выделяют **V**, выход 70%, т. кип. 97°/0,15 *мм*, т. пл. 57—58°; иодметилат, т. пл. 249—250° (из сп.); пикрат, т. пл. 126—127° (из сп.). При проведении р-ции в эфире выход **V** 73%. 204 *мг* **V** и 180 *мг* хлористого 3,5-динитробензоила в 20 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа, фильтрат промывают 10 *мл* 4 н. р-ра NaOH, выделяют (±)-3-хинолизидилметил-3,5-динитробензоат, т. пл. 108—109° (из сп.). Из 1,21 *г* **V**, 2,1 *г* H_2SO_4, 1,2 *г* CrO_3 и 27,5 *мл* воды (~100°, 45 мин.) выделяют 50 *мг* **VII**, т. пл. 206° (после сублимации при 110°/0,01 *мм*), фильтрат упаривают в вакууме, сушат при 40°/0,02 *мм*, растворяют в CH_3OH, насыщают HCl (газ), кипятят 45 мин., упаривают в вакууме, подщелачивают K_2CO_3 и экстрагируют эфиром (±)-3-метоксикарбонилхинолизидин, выход 57%, т. кип. 85°/0,6 *мм*; иодметилат, т. пл. 177—179°. Аналогично **V** получают **VI** из **III**, выход 50%; иодметилат **VI**, т. пл. 288—289 (разл.; из абс. сп.). Ю. Р.

64952. Реакция в ряду диенов: конденсация изопрена с анилином и фенолом. Клемо, Гхатге (Reactions in the diene series: condensation of isoprene with aniline and phenol. Clemo G. R., Ghatge N. D.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4347—4349 (англ.)

При конденсации изопрена (**I**) с анилином (**II**) в присутствии следов J_2 образуется смесь 2,2-(**III**) и 4,4-диметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (**IV**) и третьего, еще неидентифицированного, основания (**V**), являющегося, возможно, производным дигидроиндола или же соединением с семичленным циклом. При аналогичной р-ции с фенолом (**VI**) (см. также Claisen, Ber., 1921, **54,** 200) выделен только 2,2-диметилхроман (**VII**). **I** при конденсации с *п*-оксиацетофеноном (**VIII**) образует 6-ацетил-

2,2-диметилхроман (IX); при р-ции I с *о*-оксиацетофеноном выделены лишь следы продукта конденсации. При действии на VII $(CH_3CO)_2O$ и $ZnCl_2$ выделены ацетил-2,2-диметилхроман (X) и 2,2-диметилхроман興уксусная к-та (XI), отличающиеся от IX и 2,2-диметилхроман-6-уксусной к-ты (XII), полученной из IX по р-ции Вильгеродта. 5 *г* I, 7 *г* II и немного J_2 нагревают в трубке 8 час. при 150—160°, извлекают HCl (к-той), р-р подщелачивают, основания фракционируют и разделяют дробной кристаллизацией пикратов из эфира. Выделены: III, т. кип. 95—98°/2 *мм*; пикрат, т. пл. 152° (из сп.); нитронитрозопроизводное, т. пл. 159°; при дегидрировании Se (300°) превращается в хинальдин; с CH_3J (100°, 12 час.) образует иодгидрат 1,2,2-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина, т. пл. 167° (из сп.+эф.); пикрат, т. пл. 178—179°; IV, т. кип. 98°/2 *мм*; пикрат, т. пл. 115°; при дегидрировании IV нагреванием с Se образуется лепидин; IV превращен в 1,4,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин; пикрат, т. пл. 165°; иодгидрат, т. пл. 243—244°. V, пикрат, т. пл. 165° (из CH_3OH, зеленые иглы). 1 моль I, 1 моль VI и немного J_2 нагревают в трубке при 150°, перегоняют с паром и отогнавшееся в-во фракционируют; получают VII, выход 3,6%, т. кип. 82—92°/2 *мм*, 3 *г* I, 3,2 *г* VIII и немного J_2 нагревают 6 час., при 150°, подщелачивают, перегоняют с паром, получают 1,2 *г* IX, т. пл. 90° (из бзн.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 244°. 0,13 *г* IX, 0,18 *г* S, 0,4 *мл* пиридина, 0,3 *мл* NH_4OH (*d* 0,88), нагревают 5 час. при 120°, продукт р-ции кипятят 4 часа с 5 *мл* 10%-ного NaOH, фильтруют, подкисляют, получают 50 *мг* XII, т. пл. 165° (из бзн). 0,6 *г* VII, 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *г* $ZnCl_2$ нагревают в трубке 12 час. при ~100°, обрабатывают водой, извлекают эфиром, остаток разгоняют и фракцию 180—190°/ /0,1 *мм* обрабатывают р-ром $NaHCO_3$. Получают X, т. пл. 75° (из бзн.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 255°, и XI, т. пл. 181—182° (из бзн.); метиловый эфир, т. пл. 87°. А. Г.

64953. Замещенные фенилхинолины. Саммерс (Substituted phenylquinolines. Summers Robert Milton. Doct. diss. Univ. Indiana, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1499—1500 (англ.)

Взаимодействием 3-аминобифенила с щавелевоуксусным эфиром в $CHCl_3$ при кипении синтезируют этиловый эфир β-(3-фениланилино)-β-карбэтоксиакриловой к-ты (I), выход колич. Аналогично с колич. выходом получают этиловые эфиры β-(4-фениланилино)-, β-[3-(4′-хлорфенил)-анилино]-, β-[3-(2′-хлорфенил)-анилино]-, β-[3-(4′-бромфенил) - анилино] - β-карбэтоксиакриловой к-ты. I нагревают в дифениловом эфире (II) при 255°, получают 2-карбэтокси-4-окси-7-фенилхинолин (III), выход 58%, т. пл. 206,5—208°. III омыляют 2%-ным р-ром NaOH, получают соответствующую карбоновую к-ту, т. пл. 262—263° (разл.). Аналогично синтезируют следующие замещ. 2-карбэтокси-4-оксихинолины (IV) и соответствующие карбоновые к-ты (V) (указаны заместитель, выход в % IV, т. пл. в °С, выход в % V, т. пл. в °С): 6-фенил, 68, 228—230°, 99, 260°; 7-(4′-хлорфенил), 74, 263—264°, 99, 274,5—275,5°; 7-(2′-хлорфенил), 65,7, 230,5—231,5°, 95, 262—263°; 7-(4′-бромфенил), 83, 262—264°, 100, 279—280°. V декарбоксилируют нагреванием в II, получают следующие замещ. 4-оксихинолины (VI) (указаны заместитель, выход в %, т. пл. в °С): 7-фенил, 66,4, 267—268°; 6-фенил, 95, 282,5—283,2°; 7-(4′-хлорфенил), 100, 293—295,5°; 7-(2′-хлорфенил), 100, 224—226°; 7-(4′-бромфенил), 97,7, 295—298°. VI кипятят с избытком $POCl_3$, получают следующие замещ. 4-хлорхинолины (VII) (указаны заместитель, выход в %, т. пл. в °С): 7-фенил, 94, 89,8—90,2°; 6-фенил (VIII), 84, 90—90,5°; 7-(4′-хлорфенил), 88,2, 130—131°; 7-(2′-хлорфенил), 83, 94,3—95° (α), 102,5—103° (β); 7-(4′-бромфенил), 82,3, 134,2—135,2°. VII гидрируют в спирте над Pd/C в присутствии эквивалентного кол-ва CH_3COONa, получают следующие замещ. хинолины (указаны заместитель, выход в %, т. пл. в °С): 6-фенил (IX), 72,5, 110—111°; 7-фенил (X), 23,57—58°; 7-(4′-хлорфенил), 62,5, 99—100°; 7-(2′-хлорфенил), 68,5, масло; 7-(4′-бромфенил) (XI), 41, 107—109°; из соответствующих аминобифенилов по р-ции Скраупа получены (указан выход в %): IX, 53; X, 23; XI, 14. Среди продуктов р-ции по той и другой схеме 5-фенилхинолин не обнаружен. VIII нагревают с 2-амино-5-диэтиламинопентаном 24 часа при 165—185° и 1 час при 195—200°; получают 6-фенил-4-(5′-диэтиламинопентил-2′)-аминохинолин, выход 54%; т. пл. 115—116°. 2-хлор-3′-нитробифенил (т. пл. 64,5—65°) получен разложением хлористого 3-нитрофенилдиазония в хлорбензоле, выход 8,1%. Замещ. фенилхинолины синтезированы как возможные антималярийные средства. А. Г.

64954. Декагидроизохинолины и родственные соединения. Часть I. Некоторые производные с кислородной функцией в положении 6 и пример ненормального ультрафиолетового поглощения. Марчант, Пинде (Decahydroisoquinolines and related compounds. Part I. Some 6-oxygenated derivatives and an example of abnormal ultraviolet absorption. Marchant Alan, Pinder A. R.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 327—331 (англ.)

Синтезированы некоторые октагидро- и декагидроизохинолиновые соединения с кислородной функцией в положении 6. Восстановлением 1,2,3,4-тетрагидро-6-метокси-2-метилизохинолина (I) и гидролизом образовавшегося при этом (невыделенного) гексагидропроизводного получен 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидро-2-метил-6-оксоизохинолин (II) с $\lambda_{макс}$ 227,5 *мμ* (ε 1000), вместо $\lambda_{макс}$ 244 *мμ*, вычисленного для α, β-ненасыщ. карбонильной системы данного строения. Строение II подтверждено синтезом. Ненормальное смещение $\lambda_{макс}$ в сторону более коротких волн объяснено влиянием атома азота. Действием $LiAlH_4$ на *м*-метокси-ω-нитростирол (17 *г*, получен конденсацией *м*-$CH_3OC_6H_4CHO$ и CH_3NO_2) синтезирован *м*-$CH_3OC_6H_4CH_2CH_2NH_2$ (III), выход 11,5 *г*, т. кип. 140°/11 *мм*. Последний по р-ции Пикте — Шпенглера превращен в 1,2,3,4,-тетрагидро-6-метоксиизохинолин (IV); метилированием IV получен I. Смесь 2 *г* I и 18 *мл* конц. HCl нагревают 3 часа при 180°, упаривают досуха, остаток растворяют в 15 *мл* воды и добавляют твердый K_2CO_3 до pH 10—10,5; получают 6-десметил-I (V), выход 1,7 *г*, т. пл. 182—183° (из воды); хлоргидрат, т. пл. 234—235° (разл.; из смеси эф.-сп.). 5 *г* V в 50 *мл* спирта гидрируют при 160° /150 *ат* со скелетным Ni (марка W7) в присутствии следов NaOH в течение 12 час., получают декагидро-6-окси-2-метилизохинолин (VI), выход 4,5 *г*, т. кип. 150—160°/1 *мм* (т-ра бани); иодметилат, т. пл. 273° (из сп.); α-нафтилуретан, т. пл. 74° (из сп.). Смесь 4 *г* VI в 12 *мл* CH_3COOH с 1,7 *г* CrO_3 в 5 *мл*, воды нагревают 6 час. при 60—70°, разбавляют водой, подщелачивают KOH и извлекают эфиром, получают декагидро-6-оксо-2-метилизохинолин (VII), выход 3,2 *г*, т. кип. 120—130°/0,5 *мм* (т-ра бани); иодметилат, т. пл. 243° (из сп.); пикрат, т. пл. 142° (из CH_3OH); через несколько дней превращается в модификацию с т. пл. 218°, но при кристаллизации из CH_3OH регенерируется форма с т. пл. 142°. В смесь 150 *мл* жидкого NH_3, 10 *г* I и 50 *мл* CH_3OH за 30 мин. вносят частями 12 *г* Na, осторожно добавляют эфир и воду, отделяют органич. слой и объединяют с ним эфирный экстракт, полученный при повторном извлечении водн. слоя; эфир отгоняют, остаток кипятят 1 час с 50 *мл* 10%-ной H_2SO_4 (под N_2), подщелачивают KOH и экстрагируют эфиром, получают II, выход 5 *г*, т. кип. 150—160°/

XUM

/12 *мм* (т-ра бани); иодметилат, т. пл. 208° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 198° (разл.; из $CHCl_3$). Р-р 0,5 *г* II в 10 *мл* спирта гидрируют над Pt (из PtO_2) при ~20° и обычном давлении до поглощения 2 молей H_2 (1,5 часа), получают 0,5 *г* **VI**. При гидрировании **II** с 5%-ным Pd/C за 3 часа поглощается 1 моль H_2 и получен **VII**. Смесь 1 *г* **II**, 0,5 *г* изопропилата Al и 25 *мл* сухого $CH_3CHOHCH_3$ (**VIII**) нагревают с прямым холодильником до прекращения отгонки ацетона (45 мин.), добавляют 10 *мл* **VIII**, кипятят 30 мин., упаривают, прибавляют 20 *мл* 20%-ного KOH и извлекают эфиром, получают 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидро-6-окси-2-метилизохинолин, выход 0,9 *г*, т. кип. 120—130°/0,5 *мм* (т-ра бани); пикрат, т. пл. 163° (из CH_3OH). К смеси полученного из 7,15 *г* *трет*-амина ($(C_2H_5)_2(CH_3)N^+CH_2CH_2COCH_3)J^-$ и 8,55 *г* 3-метоксикарбонил-1-метил-4-пиперидона (**IX**) в 40 *мл* C_6H_6 за 5 мин. прибавляют под N_2 и при размешивании р-р C_2H_5OK (из 3,25 *г* K и 50 *мл* абс. сп.), размешивают еще 30 мин., выдерживают 1 час при 0°, кипятят 30 мин., прибавляют избыток 2 н. H_2SO_4 и воду, отделяют органич. слой, водн. слой подщелачивают и повторно извлекают эфиром; остаток после отгонки эфира (5,5 *г*) кипятят 6 час. с 70 *мл* 6 н. HCl, подщелачивают KOH и извлекают эфиром, получают **II**. Смешивают при охлаждении р-р C_2H_5ONa (из 1,8 *г* Na и 60 *мл* абс. сп.) и 6,6 *г* хлоргидрата 3-циан-1-метил-4-пиперидона в 300 *мл* абс. спирта, прибавляют каплями 5 *г* 1,3-дихлорбутена-2 (**X**) в 10 *мл* абс. спирта, кипятят 3 часа, разбавляют водой и извлекают $CHCl_3$, получают 3-(3-хлорбутен-2-ил)-3-циан-1-метил-4-пиперидон (**XI**), выход 2,6 *г*, т. кип. 85—90°/0,5 *мм* (т-ра бани). Аналогично из 6 *г* **IX** и 4,4 *г* **X** получают 3 *г* 3-(3-хлорбутен-2-ил)-3-метоксикарбонил-1-метил-4-пиперидона (**XII**), т. кип. 120—125°/ /0,5 *мм* (т-ра бани). Опыты циклизации **XI** и **XII** в целях получения **II** успеха не имели. А. Т.

64955. Производные изохинолина. Часть II. Гхош, Датта (Isoquinoline derivatives. Part II. Ghosh T. N., Dutta Saktipada), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 12, 755—758 (англ.)

По аналогии с циклизацией α-ацетамидо-β-(*п*-нитрофенил)-этилметилкетона (см. часть I, РЖХим, 1955, 55124) действием $POCl_3$ или конц. H_2SO_4 на α-ацетамидо-β-(*п*-хлорфенил)-этилметилкетон (**I**) и его *о*-хлораналог (**II**) синтезированы соответственно 1-метил-7-хлоризохинолин (**III**) и его 5-хлоризомер (**IV**). К смеси 0,2 *г* перекиси бензоила, 40 *г* *о*-хлортолуола и 40 *мл* CCl_4 прибавляют по каплям на рассеянном солнечном свету и при кипячении 64 *г* Br_2 в 64 *мл* CCl_4, нагревают еще 7 час., охлаждают, выливают в холодную воду и прибавляют $NaHSO_3$ для связывания избытка Br_2; получают 50 *г* *о*-хлорбензилбромида (**V**), т. кип. 125—130°/12 *мм*. К охлажд. р-ру $NaOC_2H_5$ (из 4,5 *г* Na и 125 *мл* абс. спирта) прибавляют 50 *г* $CH_3CONHCH(COOC_2H_5)_2$, взбалтывают до растворения, прибавляют 45 *г* **V**, кипятят ~ 10 час., отгоняют в вакууме спирт, обрабатывают водой и нейтрализуют HCl (к-той); получают *о*-$ClC_6H_4CH_2C(CH_3CONH)(COOC_2H_5)_2$ (**VI**), выход 42 *г*, т. пл. 93—94° (из сп.). Смесь 50 *г* **VI** и 300 *мл* 10%-ного р-ра NaOH нагревают 5 час. на водяной бане, извлекают эфиром и подкисляют; получают *о*-$ClC_6H_4CH_2C(CH_3CONH)(COOH)_2$ (**VII**), выход 30 *г*, т. пл. 147—148° (разл., из сп.). Смесь 38 *г* **VII** и 100 *мл* воды кипятят до прекращения выделения CO_2 (~3 час.); получают *о*-$ClC_6H_4CH_2CH(CH_3CONH)$-COOH (**VIII**), выход 20 *г*, т. пл. 166° (из воды). Смесь 25 *г* **VIII**, 110 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 85 *мл* пиридина нагревают 6 час. на водяной бане, отгоняют с водяным паром и остаток охлаждают льдом; получают **II**, выход 18 *г*, т. пл. 105—106° (из водн. сп.; 1 : 1); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 221—222° (из сп.). Смесь 10 *г* **I** (получение см. ссылку выше), 20 *г* $POCl_3$ и 30 *г* $C_6H_5NO_2$ кипятят ~12 час. (в бане 175—185°), обрабатывают по охлаждении ледяной водой, подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH, после подкисления конц. HCl 2 раза обрабатывают эфиром, водн. слой фильтруют, подщелачивают NaOH и извлекают эфиром; выход **III** 5 *г*, т. кип. 280—282°/762 *мм*; пикрат, т. пл. 146° (из CH_3OH); хлороплатинат, т. пл. 193—194° (разл.). Аналогично получают **IV**, т. кип. 280—282°/760 *мм*; пикрат, т. пл. 118—119° (из CH_3OH); хлороплатинат, т. пл. 197—198° (разл.). Попытка получить изохинолиновое производное циклизацией α-ацетамидо-β-*п*-хлорфенилпропионовой к-ты не удалась. А. Т.

64956. Образование дигидрокарбостирил-3-уксусной кислоты и ее эфиров при перегруппировке. Ллойд, Маттернас, Хорнинг (Formation of dihydrocarbostyril-3-acetic acid and esters by rearrangement. Lloyd H. A., Matternas Louise U., Horning E. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5932—5933 (англ.)

Найдено, что при нагревании 4-карбэтокси-(**I**) или 4-карбометокси-2,3,4,5-тетрагидробензазепина (**II**) со спирт. р-ром HCl (к-ты) происходит перегруппировка 7-членного цикла в 6-членный и образуются соответственно этиловый (**III**) или метиловый эфир (**IV**) дигидрокарбостирил-3-уксусной к-ты (**V**); при нагревании с конц. HCl, наряду с перегруппировкой, происходит омыление эфирной группы и образуется свободная **V**. Смесь 27 *г* 3-карбокситетралона-1 (**VI**) с C_6H_6 и избытком спирта, содержащую несколько капель H_2SO_4, нагревают 12 час., удаляют р-ритель, полученный неочищ. этиловый эфир **VI** прибавляют к смеси 125 *мл* абс. спирта, 125 *мл* безводн. пиридина, 25 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и кипятят 3 часа; получают 24 *г* оксима 3-карбэтокситетралона-1 (**VII**), т. пл. 88—88,5° (из смеси C_6H_{14}-C_6H_6 и из C_6H_{12}). В сходных условиях из 5 *г* **VI** получают 3,6 *г* оксима метилового эфира **VI**, т. пл. 138—138,5° (из смеси C_6H_6-C_6H_{12}). Смесь 5 *г* **VII** и 150 *г* полифосфорной к-ты нагревают 5 мин. при 110° и обрабатывают водой со льдом, получают **I**, выход 86%, т. пл. 141—142° (из этилацетата); аналогично получен **II**, выход 50%, т. пл. 120,5—121° (из смеси C_6H_{12}-C_6H_6). Р-р 2 *г* **I** в смеси спирт-C_6H_6, содержащей несколько капель конц. HCl, кипятят 12 час., получают **III**, выход 1,95 *г*, т. пл. 100—100,5° (из C_6H_{14}); аналогично получен **IV**, синтезированный также действием CH_2N_2 на **V**, выход 93%, т. пл. 150,5—151°. При кипячении (2 часа) р-ра 2 *г* **I** в 25 *мл* конц. HCl получают **V**, выход 99%, т. пл. 206—208° (из воды). Строение **V** подтверждено превращением в **III** и **IV**. Доказательством строения **III** служит его превращение в этиловый эфир карбостирил-3-уксусной к-ты при дегидрировании над Pd/C. А. Т.

64957. Аминоакрихин и его аналоги. Григоровский А. М., Веселитская Т. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 466—473

Конденсацией 2-метокси-7-нитро-6,5-дихлоракридина (**I**) с диалкиламиноалкиламинами (**II**) и восстановлением нитрогруппы в полученных таким образом 2-метокси-7-нитро-6-хлор-9-диалкиламиноалкиламиноакридинах (**III**) синтезированы 2-метокси-7-амино-6-хлор-9-диалкиламиноалкиламиноакридины (**IV**). **II** синтезированы восстановлением диалкиламинонитрилов или оксимов диалкиламинокетонов. Р-р $(CH_3)_2NCH_2CH_2C(CH_3) = NOH$ (т. кип. 136—137°/38—40 *мм*) в этилацетате гидрируют над скелетным Ni при 70—85° и 15 *ат*; получают $(CH_3)_2NCH_2CH_2C(CH_3)NH_2$, выход 49,2%, т. кип. 132—137°, $n^{20}D$ 1,4322, d_{20} 0,8122, $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH_2CN$ (т. кип. 93—94°/13 *мм*) в 12%-ном р-ре NH_3 гидрируют над скелетным Ni при 90—105° и 20 *ат*; получают $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, выход 80%, т. кип. 89—93°/27 *мм*. Смесь **I** (получение см. Ж. общ. химии, 1938, **8**, 59) и небольшого избытка

II нагревают в среде фенола 2 часа при 100° и обрабатывают 10%-ным NaOH. Этим способом синтезированы следующие III (указаны заместитель в положении 9, т. пл. в °С): NH_2, 298—300° (из $C_6H_5NO_2$); $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2NH$, 187—188 (из ацетона); $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH_2NH$, 150—151 (из ацетона); $(C_2H_5)_2NCH_2CH(OH)CH_2NH$, 145—146 (из ацетона); $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH(CH_3)NH$, 135—136 (из ацетона, моногидрат); $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH_2CH_2NH$, 133—134 (из ацетона, моногидрат). Конденсацией 2,4-дихлор-5-нитробензойной к-ты и 4-аминовератрола получена 3′,4′-диметокси-4-нитро-5-хлордифениламинокарбоновая-2 к-та (V), т. пл. 240—242° (из сп.). V обычным методом (с $POCl_3$) превращают в 2,3-диметокси-7-нитро-6,9-дихлоракридин (VI), т. пл. 240—241° (из дихлорэтана). Аналогично III, из $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH_2CH(CH_3)NH_2$ (VII) и VI, синтезирован 2,3-диметокси-6-хлор-7-нитро-9-(1′-диэтиламинопентил-4′)-аминоакридин, т. пл. 94—95° (из ацетона), а из VII и 2-нитро-9-хлоракридина — 2-нитро-9-(1′-диэтиламинопентил-4′)-аминоакридин, т. пл. 80—81° (из эф.). Восстанавливая III действием $SnCl_2$ (см. Ж. общ. химии, 1947, **17**, 517), получают следующие IV (указаны заместитель в положении 9, т. пл. основания в °С, т. пл. дихлоргидрата в °С): NH_2, 250—252 (из водн. CH_3OH), 304—306 (разл.); $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2NH$, 190—191 (из водн. ацетона), 240—242 (разл.); $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH_2NH$, 145—146, 280—282 (разл., дигидрат); $(C_2H_5)_2NCH_2CH(OH)CH_2NH$, 136—137, 272—274 (разл., тригидрат); $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH(CH_3)NH$, 160—162, 272—274 (разл., тригидрат); $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH_2CH_2NH$, 118,5—119,5, 268—270 (разл., моногидрат). Аналогично получают дихлоргидрат 2,3-диметокси-6-хлор-7-амино-9-(1′-диэтиламинопентил-4′)-аминоакридина, т. пл. 130—132°, и дихлоргидрат 2-амино-9-(1′-диэтиламинопентил-4′)-аминоакридина, т. пл. 165—168°. Дихлоргидрат 2-метокси-6-хлор-7-амино-9-(1′-диэтиламинопентил-4′)-аминоакридина («аминоакрихин») получают гидрированием 2-метокси-6-хлор-7-нитро-9-(1′-диэтиламинопентил-4′)-аминоакридина в ацетоне над скелетным Ni, при 22—26° и 1 *ат*, выход 84%, т. пл. 259—260° (разл.). А. Г.

64958. Производные ацетилена. 170. Гетероциклические соединения. XXXI. Синтез и превращения гетероциклических ацетиленовых γ-гликолей. Назаров И. Н., Иванова Л. Н., Ж. общ. химии, 1955, **26**, 78—95

Конденсацией 1,2,5-триметил-4-пиперидона (I) или 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (II) с диметилэтинилкарбинолом (III) и 1-этинилциклогексанолом-1 (IV) получены несимметричные ацетиленовые γ-гликоли (V), (VI), (VII), (VIII); VII и VIII получены также (с более высокими выходами) конденсацией 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола (IX) с ацетоном и циклогексаноном. Образование гликолей V — VIII сопровождается одновременно идущими р-циями диспропорционирования исходных ацетиленовых спиртов, приводящими к смеси продуктов. Так, при конденсации I с III наряду с V образуется высокоплавкий изомер 1,2,5-триметил-4-этинил-4-пиперидола (X). Аналогично, при конденсации II с III наряду с VII образуется IX. При конденсации III или IV с 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-оном (XI) не удается выделить ожидаемых ацетиленовых гликолей (XII) и (XIII), а вместо них образуются тетраметилбутиндиол и диоксидициклогексилацетилен (XIV), получающийся также при конденсации II с IV и циклогексанона с IX. Гликоли XII и XIII удалось получить при действии на XI магнийпроизводных III и IV. Каталитич. гидрирование V, VI, VII с Pd и Ni-катализаторами приводит к образованию соответствующих этиленовых (XV), (XVI), (XVII) и предельных (XVIII, XIX, XX) гликолей. Исчерпывающим гидрированием с Ni-катализатором из VIII получен предельный гликоль (XXI). Предельные гликоли XVIII, XIX при нагревании с 10%-ной H_2SO_4 циклизуются с образованием соответствующих тетрагидрофурановых производных (XXII) и (XXIII). Ацетиленовые гликоли V и VI при этерификации хлорангидридами к-т образуют ряд моноэфиров. Конденсацией I с IX получен несимметричный ацетиленовый гликоль (XXIV), гидрирование которого с Pd- и Ni-катализаторами дает соответствующие этиленовый (XXV) и предельный (XXVI) гликоли. При конденсации II с X наряду с XXIV образуется IX (в результате диспропорционирования X), а при конденсации II с низкоплавким изомером 1,2,5-триметил-4-этинил-4-пиперидола (XXVII) гликоль XXIV выделить не удалось. Несимметричный ацетиленовый γ-гликоль (XXVIII) синтезирован конденсацией I с 2,2-диметил-4-этинилтетрагидротиопиран-4-олом (XXIX), гидрированием которого с Pd-катализатором получен этиленовый гликоль (XXX). При проведении конденсации I с 2,5-диметил-4-этинилтетрагидротиопиран-4-олом (XXXI) вместо ожидаемого гликоля выделены лишь X и 2,5-диметилтетрагидротиопиран-4-он (XXXII); при проведении этой конденсации в жидком аммиаке вместо X выделен XXVII. Взаимодействием I с XXVII получен симметричный ацетиленовый γ-гликоль (XXXIII). Симметричный гликоль (XXXIV) получен конденсацией II с IX. Гидрирование этих гликолей с Pd-катализатором дает соответствующие этиленовые гликоли (XXXV) и (XXXVI). При попытке осуществить синтез симметричного ацетиленового гликоля конденсацией XI с магнийпроизводным XXIX был выделен тиопирановый диенин (XXXVII). К 50 *г* порошкообразного КОН в 500 *мл* безводн. эфира при —4° и перемешивании вносят смесь 42 *г* I и 25 *мг* III в 300 *мл* безводн. эфира, перемешивают 14 час. при охлаждении, гидролизуют (при—4°) 50 *мл* воды, экстрагируют эфиром, нейтрализуют CO_2, выделяют 36 *г* V, выход 60%, т. кип. 148—149°/2 *мм*; подметилат, т. пл. 199—201° (из сп.); выделено также 2,4 *г* X, т. пл. 176—178°. Аналогично, из 70 *г* I и 62 *г* IV получают 60 *г* VI, выход 45%, т. кип. 170—171°/1 *мм*; подметилат, т. пл. 226—228° (из сп.). Аналогично из 38,5 *г* II и 25,2 *г* III получают 19,8 *г* VII, выход 30%, т. кип. 130—134°/3 *мм*, 6,3 *г* IX, т. кип. 77°/3 *мм*, т. пл. 87°. К 8,4 *г* КОН в 75 *мл* эфира прибавляют 7,7 *г* IX в 100 *мл* эфира, прибавляют по каплям, в течение 1 часа, 5,8 *г* ацетона в 25 *мл* эфира, перемешивают 11 час., гидролизуют, получают 7,7 *г* VII, выход 72,5%, т. кип. 128—132°/2,5 *мм*. К суспензии 140 *г* КОН в 500 *мл* эфира при охлаждении прибавляют (2 часа) по каплям смесь 64,2 *г* II и 93,1 *г* IV в 500 *мл* эфира; перемешивают 6 час. при 0° и 3 дня при ~20°. Обрабатывают, как описано выше для VII, получают 24,5 *г* VIII, т. кип. 165—167°/3 *мм*; 24 *г* XIV, 2,8 *г* IX. К 16,8 *г* КОН в 100 *мл* эфира за 10 мин. (при —4° и перемешивании) прибавляют 19,6 *г* циклогексанона в 30 *мл* эфира и 15,4 *г* IX в 100 *мл* эфира, перемешивают, через 2 дня гидролизуют, получают 10,4 *г* VIII и 12,6 *г* XIV. К C_2H_5MgBr, полученному из 2,4 *г* Mg и 11 *г* C_2H_5Br, в 70 *мл* безводн. эфира при охлаждении и перемешивании прибавляют по каплям 4,2 *г* III в 20 *мл* эфира, кипятят 3 часа, добавляют (20 мин.) 7,2 *г* XI в 25 *мл* эфира, кипятят 3 часа, гидролизуют 15 *мл* разб. HCl (1 : 2), получают 4,3 *г* XII, т. кип. 150—155°/2,5 *мм*. Аналогично, из 6,2 *г* IV получают 5,75 *г* XIII, т. кип. 164—168°/2,5 *мм*. 2,5 *г* V в 30 *мл* C_2H_5OH гидрируют с $Pd/CaCO_3$, получают 1,1 *г* XV, т. пл. 155—156°; хлоргидрат, т. пл. 171—173° (из сп.). 13,3 *г* VI в 60 *мл* безводн. C_2H_5OH гидрируют с $Pd/CaCO_3$, получают 7,5 *г* XVI, т. пл. 147—148° (из сп.); подметилат XVI, т. пл. 270,5 (из сп.). 10,6 *г* VII в 55 *мл* C_2H_5OH гидрируют с $Pd/CaCO_3$, получают 6,5 *г* XVII, т. кип. 117—117,5°/2 *мм*, 6,8 *г* V в 50 *мл* C_2H_5OH гидрируют с Ni-

XUM

катализатором при 8—10 *ат* давления и ~20°, получают 6,4 *г* **XVIII**, т. кип 141—142°/2 *мм*. Аналогично гидрируют 13,3 *г* **VI** в 40 *мл* C_2H_5OH, получают 10,7 *г*

$RC \equiv CR^3$ **V** $R^1C \equiv CR^4$ **VIII** $RC \equiv CR$ **XXXIII**

$RC \equiv CR^4$ **VI** $R^3C \equiv CR^3$ **XII** $RC \equiv CR^1$ **XXIV**

$R^1C \equiv CR^3$ **VII** $R^2C \equiv CR^4$ **XIII** $RC \equiv CR^2$ **XXVIII**

$R^1C \equiv CR^1$ **XXXIV**

XIX, т. кип. 172—173°/2 *мм*; иодметилат, т пл. 234° (из сп.). При гидрировании 10,6 *г* **VII** выделяют 5,4 *г* **XX**, т. пл. 118°/2 *мм*. 5 *г* **VIII** в 35 *мл* C_2H_5OH в присутствии 1 *г* Ni-катализатора гидрируют при 5 *ат* и 20°, получают 2,3 *г* **XXI**, т. кип. 150—151°/2,2 *мм*.

2,3 *г* **XVIII** в 30 *мл* 10%-ной H_2SO_4 нагревают 4 часа при 100°, упаривают в вакууме, насыщают поташом, экстрагируют эфиром, получают 1,9 *г* **XXII**, выход 90%, т. кип. 101—102°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4665, d_4^{20} 0,9229, иодметилат, т. пл. 294—295° (из сп.). Аналогично из 5,2 *г* **XIX** получают **XXIII**, выход ~90%, т. кип. 127—128°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4922, d_4^{20} 0,9754, иодметилат, т. пл. 272—273° (из сп.). 8 *г* **V**, 5,6 *мл* CH_3COCl, 0,9 *г* Mg, 100 *мл* C_6H_6 нагревают 6 час. при кипении смеси. Избыток CH_3COCl и C_6H_6 отгоняют, прибавляют 50 *мл* воды, Mg отделяют, водн. р-р обрабатывают K_2CO_3, экстрагируют эфиром, получают 6 *г* моноацетата, выход 63%, т. кип. 117—118°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4710, d_4^{20} 1,001. 6,75 *г* **V**, 5,7 *мл* C_2H_5COCl, 0,72 *г* Mg, 80 *мл* C_6H_6 греют 6 час., получают 4 *г* монопропионата, т. кип. 127—128°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4695, d_4^{20} 0,9933. Из 6,75 *г* **V** аналогично получают 4,2 *г* монобензоата, т. пл. 160—160,5° (из C_6H_6). Аналогично получают 1,35 *г* паранитробензоата **V**, т. пл. 188° (из абс. сп.); хлоргидрат, т. пл. 160—161°. 8,5 *г* **VI**, 8,9 *мл* C_6C_5COCl, 0,77 *г* Mg, 100 *мл* C_6H_6 нагревают 5 час. при кипении смеси, получают 4,8 *г* монобензоата, т. пл. 158° (из петр. эф.) 21 *г* **I** в 60 *мл* эфира прибавляют при —4° к суспензии 25,2 *г* KOH в 225 *мл* эфира, в течение 1,5 часа прибавляют по каплям 11,7 *г* **IX** в 75 *мл* эфира, перемешивают 10 час. при ~20°, гидролизуют через сутки, получают 11,6 *г* **XXIV**, выход 71%, т. кип. 177°/2,5 *мм*; иодметилат, т. пл. 293—295° (из сп.). К 16,8 *г* KOH в 150 *мл* эфира и 12,8 *г* **II** за 0,5 часа прибавляют 5,6 *г* **X** в 50 *мл* эфира, получают 3,7 *г* **XXIV**, т. кип. 175—180°/2,5 *мм*. 3,65 *г* **XXIV** в 30 *мл* C_2H_5OH гидрируют с $Pd/CaCO_3$, получают 2,25 *г* **XXV**, т. кип. 166—167°/2 *мм*; иодметилат, т. пл. 320—325° (из смеси сп.-вода, 5 : 1). 3 *г* **XXIV** в 50 *мл* C_2H_5OH гидрируют 1 час с 1,2 *г* Ni-катализатора при 5 *ат* и ~20°, получают 2,5 *г* **XXVI**, т. кип. 174°/2,5 *мм*; иодметилат, т. пл. 306—307° (разл.). 7,1 *г* **I** и 4,3 *г* **XXIX** прибавляют при —4° к суспензии 8,4 *г* KOH в 75 *мл* эфира, перемешивают, через 2 дня, гидролизуют, получают 3,6 *г* **XXVIII**, выход 46%, т. кип. 177—183°/3 *мм*, 2,7 *г* **XXVIII** в 30 *мл* C_2H_5OH гидрируют с $Pd/CaCO_3$ 5 час., получают 1,9 *г* **XXX**, т. кип. 188°/4,5 *мм*; дииодметилат, т. пл. 158—159°. К 8,4 *г* KOH в 75 *мл* эфира при —10° прибавляют 14,1 *г* **I** и 8,5 *г* **XXXI** в 25 *мл* эфира, получают 2,7 *г* **XXXII** и 2,5 *г* **X**. Аналогично **XXIV**, из 14,1 *г* **I** и 8,4 *г* **XXVII** выделяют 2,4 *г* **XXXIII**, выход 22%, т. кип. 172—177°/3 *мм*; дииодметилат, т. пл. 290—291° (из сп+воды, 5 : 1); дихлоргидрат, т. пл. 290—291° (из сп.). выделен при попытке синтезировать гликоль из **I** и ацетилена; аналогично получению **VIII** из 12,8 *г* **II** и 15,4 *г* **IX** получают 12,6 *г* **XXXIV**, т. кип. 172—175°/3 *мм*. 1,6 *г* **XXXIII** в 17 *мл* C_2H_5OH гидрируют с $Pd/CaCO_3$, получают 1,2 *г* **XXXV**, т. кип. 177—180°/3,5 *мм*; дииодметилат, т. пл. 313—317° (разл.); 4,2 *г* **XXXIV**, гидрируют аналогично предыдущему, получают 3 *г* **XXXVI**, т. кип. 152—154°/2 *мм*. Из 2,4 *г* Mg и 11 *г* C_2H_5Br получают C_2H_5MgBr, прибавляют (при охлаждении и перемешивании) 8,5 *г* **XXIX** в 50 *мл* эфира, кипятят 4 часа, при охлаждении прибавляют по каплям 7,5 *г* **XI** в 30 *мл* эфира, кипятят 20 час., получают 6,1 *г* **XXXVII**, т. кип. 170—173°/3 *мм*, т. пл. 127—128°. Суспензию 8,4 *г* KOH в 40 *мл* эфира при —15° и перемешивании насыщают ацетиленом в течение 30 мин., добавляют 14,4 *г* **XI** в 50 *мл* эфира, пропускают ацетилен еще 5 час., через сутки гидролизуют 40 *мл* воды, получают 6,2 *г* **XXIX**, т. кип. 82—83°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5242, т. пл. 62—63° (из петр. эф., т. кип. 40—80°) и 5,1 *г* **XXXVII**. Сообщение 169 см. РЖХим, 1956, 19166. Л. И.

64959. Производные ацетилена. 171. Гетероциклические соединения XXXII. Гидратация гетероциклических спиртов и гликолей ацетиленового ряда. Назаров И. Н., Иванова Л. Н., Ж. общ. химии, 1956, **26**, 186—191

Впервые исследована гидратация низкоплавкого (**I**) и высокоплавкого (**II**) изомеров 1,2,5-триметил-4-этинил-4-пиперидола, а также двух изомеров (**III**) и (**IV**) 1,2,5-триметил-4-винилэтинил-4-пиперидола и при этом получены соответствующие кетоспирты: α-(**V**) и β-(**VI**) изомеры 1,2,5-триметил-4-ацетил-4-пиперидола, α-(**VII**) и γ-(**VIII**) изомеры 1,2,5-триметил-4-винилацетил-4-пиперидола. Этерификацией **V** и **VI** получены отвечающие им бензоаты и проведены испытания их физиологич. активности. Осуществлена гидратация несимметричных гетероциклических ацетиленовых γ-гликолей (**IX**) и (**X**), полученных ранее (см. пред. реф.), в соответствующие гетероциклич. гидрофураноны спирановой структуры (**XI**) и (**XII**). К р-ру 4 *г* $HgSO_4$ в 80 *мл*

IX $R = C(OH)(CH_3)_2$; **X** $R = C(OH)CH_2(CH_2)_3CH_2$

XI $R = R' = CH_3$; **XII** $R + R' = C_6H_{11}$

H_2O и 8 *мл* H_2SO_4 прибавляют при перемешивании 9,6 *г* **I** (т. пл. 110—111°) в 80 *мл* H_2O, нагревают при 100° 8 час., фильтруют, упаривают в вакууме, остаток насыщают поташом и всплывшее масло экстрагируют эфиром, получают 6,2 *г* **V**, выход 58%, т. пл. 129—130° (из петр. эф.). 2,2 *г* **II** (т. пл. 177—178°) в 20 *мл* H_2O прибавляют к р-ру 2 *г* $HgSO_4$, 20 *мл* H_2O и 2 *мл* H_2SO_4, нагревают при 100° 6 час., получают 1,7 *г* **VI**, выход 70%, т. пл. 59—60° (из петр. эф. с т. кип. 40—60°). К суспензии 41,5 *г* порошкообразного KOH в 415 *мл* сухого эфира при —5° и перемешивании прибавляют (2 часа) 61,7 *г* 1,2,5-триметил-4-пиперидона и 41,5 *г* винилацетилена в 170 *мл* сухого эфира. Перемешивают 5 час. при охлаждении и на другой день разлагают 42 *мл* воды. Эфирный экстракт нейтрализуют углекислотой, после отгонки эфира дробной кристаллизацией выделившихся кристаллов из бензина (т. кип. 80—100°), получают 33,7 *г* β-изомера 1,2,5-триметил-4-винилэтинил-4-пиперидола, т. пл. 96—97° 16,4 *г* **III**, т пл. 82—83°. 2,5 *г* **IV**, т. пл. 112—112,5°, и 24,3 *г* неразделенной смеси изомеров. Общий выход 91%. **IV** выделен

XUM

впервые в дополнении к α- и β-изомерам, полученным ранее (Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 504). 9,7 *г* **III**, 100 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и 2 *г* $HgSO_4$ нагревают при 100° 10 час., получают 2,3 *г* **VII**, выход 22%, т. кип. 105—107°/3 *мм*; иодметилат, т. пл. 233—235° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон иодметилата, т. пл. 339° (разл.). 2,25 *г* **IV**, 50 *мл* 10%-ной H_2SO_4, 1 *г* $HgSO_4$ нагревают при 100° 3 часа, получают 0,9 **VIII**, выход 37%, т. кип. 105—107°/3 *мм*; иодметилат, т. пл. 250—252° (из сп.). 3 *г* **V** и 7 *мл* C_6H_5COCl (**XIII**) нагревают 20 мин. при 140—145°, добавляют еще 7 *мл* **XIII** и греют 30 мин. при 160—165°, отгоняют избыток **XIII**, прибавляют 4 *мл* H_2O, водн. слой обрабатывают поташом и эфиром. Получают 3 *г* бензоата **V**, выход 64%, т. кип. 187—188°/2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 170—171° (из сп.). Из 0,5 *г* **VI** и 2,5 *мл* **XIII** аналогично получают 0,35 *г* бензоата **VI**, выход 44,8%, т. пл. 100—101° (из петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 155—156°. 2,3 *г* **IX**, 30 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и 1 *г* $HgSO_4$ нагревают при 100° 6 час., получают 1,42 *г* **XI**, выход 62%, т. кип. 108—110°/ /2,5 *мм*, n_D^{20} 1,4774, d_4^{20} 0,9969; иодметилат, т. пл. 286—287°; 2,4-динитрофенилгидразон хлоргидрата **XI**, т. пл. 278—280°. 13,3 *г* **X**, 100 *мл* 10%-ной H_2SO_4, 2 *г* $HgSO_4$ нагревают 4 часа, получают 7,2 *г* **XII**, выход 54%, т. кип. 152—153°/2 *мм*; иодметилат, т. пл. 251—253° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон иодметилата **XII**, т. пл. 218—220°. Л. И.

64960. Синтезы производных фенилпиразолона. V. Сульфамидные производные фенилпиразолона. И т а н о (フエニルピラゾロン誘導體の合成研究. 第5報. フエニルピラゾロンのスルフオンアミド誘導體に就いて. 板野公平), 藥學雜誌, Ягугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 4, 411—444 (япон.; рез. англ.)

Синтезированы соединения общей ф-лы *n*-H_2NSO_2-C_6H_4 = N — N = C(R) — CH_2— C = O (I) путем р-ции *n*-$H_2NSO_2C_6H_4NHNH_2$ (**II**) (из 41 *г* *n*-аминобензолсульфамида, выход 40 *г*, т. пл. 158—159°) с $RCOCH_2$-$COOC_2H_5$ (**III**). Перечисляются R, кол-во **II** в *г*, кол-во **III** в *г*, выход **I** в *г* и т. пл. в °C: CH_3, 18, 13, 22, 237 (разл.); C_6H_5, 5,4, 5,7, 7, 236—238; NH_2, 18, 16, 5, 258—260 (разл.). Из 5 *г* **I** (R = NH_2) получают **I** (R = $NHCOC_6H_5$), выход 4 *г*, т. пл. 194—195°, и **I** (R = $NHCOC_{15}H_{31}$), выход 3 *г*, т. пл. 199—201° (разл.). При обработке **I** *n*-$H_2NC_6H_4N(C_2H_5)_2$ получены *n*-$(C_2H_5)_2N$ — C_6H_4— N = C — C(R) = N — N($C_6H_4SO_2$-NH_2) — C = O (**IV**) (пиразолоназометиновые красители) и сняты их спектры поглощения в CH_3OH. Для **IV** приводятся R, т. пл. в °C (из сп.), $\lambda_{макс}$ в *mμ* и $\varepsilon_{макс}$ · 10^{-4} для двух полос поглощения: CH_3, 215—216, 530, 435, 3,7, 1,3; C_6H_5, 225—227, 545, 450, 3,8, 1,3; NH_2, 220—222, 515, 430, 4,1, 0,7; $NHCOC_6H_5$, 227—229, 540, 440, 4,5, 0,6; $NHCOC_{15}H_{31}$, 126—128, 535, 440, 4,1, 0,6. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 58085. Т. А.

64961. Исследование производных 5-аминопиразола. Сообщение II. О реакционной способности 3-фенил-5-аминопиразола и некоторых его производных. К е к к и, Р и д и, П а п и н и (Ricerche sopra derivati del 5-amino-pirazolo. Nota II. Sulla reattività del 3-fenil-5-aminopirazolo e di alcuni suoi derivati. C h e c c h i S i l v i o, R i d i M a r i o, P a p i n i P i e r o), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 12, 1558—1569 (итал.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение I РЖХим, 1956, 50765) изучена способность 3-фенил-5-аминопиразола (**I**) к р-ции с β-дикарбониальными соединениями. Конденсация **I** с бензоилуксусным эфиром (160°, 3 часа) приводит к (3-фенилпиразо)-1,5:2′,3′-(6′-фенил-4′-кето) -1′,2′,3′,4′ - тетрагидропиримидину, т. пл. 330—332° (из сп.), и 3-фенил-5-бензоилацетаминопиразолу, т. пл. 205—208° (из сп.), выделен из маточного р-ра. Из **I** и ацетилацетона (**II**) (при ∼20°, 100 или 140°) получают (3-фенилпиразо)-1,5:2′,3′-(4′,6′-диметил)-2′,3′-дигидропиримидин (**III**), т. пл. 170—172° (из сп.). При р-ции между **I** и малоновым эфиром (160—170°, 1 час) образуются малонил-*бис*-5-(3-фениламинопиразол) (**IV**), т. пл. 310—312° (с разл. после промывания кипящим сп.), и этиловый эфир (3-фенилпиразолил-5)-аминомалоновой к-ты, т. пл. 160° (из сп.) (выделен из маточного р-ра). При конденсации **I** с щавелевым эфиром (отношение 1 : 2, 160—170°, 30 мин.) образуются оксалил-*бис*-5-(3-фениламинопиразол) (**V**), т. пл. выше 310° (после промывки кипящим сп.), и этиловый эфир (3-фенилпиразолил-5)-аминощавелевой к-ты (**VI**), т. пл. 164—165° (из сп.) (выделен из спирт. р-ра после отделения **V**). При нагревании (200°, 2 часа) **VI** превращается в **V**. Из **I** и формамида (140—150°, 2 часа) получают 3-фенил-5-формаминопиразол, т. пл. 214—215° (из сп.). В аналогичных условиях из **I** и N,N′-дифенилформамидина образуется 3-фенил-5-анилинометиленаминопиразол, т. пл. 162—163° (из 50%-ного сп.). При кипячении **IV** и **VI** с уксусным ангидридом (1—2 часа) получаются соответственно малонил-*бис*-5-(3-фенил-1-ацетиламинопиразол), т. пл. 243—245° (из CH_3COOH), и этиловый эфир (3-фенил-1-ацетилпиразолил-5-аминощавелевой к-ты (**VII**), т. пл. 144—146° (из сп.), которые при обработке разб. KOH вновь переходят в исходные продукты. При действии на **VI** или **VII** эквивалентного кол-ва KNO_2 в лед. CH_3COOH + несколько капель конц. HCl образуется этиловый эфир (3-фенил-4-нитрозопиразолил-5)--амино-щавелевой к-ты (**VIII**), т. пл. 240—242° (разл., из сп.). Аналогично **III** дает (3-фенил-4-нитрозопиразо) - 1,5:2′,3′ - (4′,6′ - диметил) - 2′,3′ - дигидропиримидин), т. разл. 230° (из сп.). При кипячении **VIII** с эквимолярным кол-вом KOH в водно-спирт. р-ре (20 мин.) образуется 3-фенил-4-изонитрозо-5-аминопиразол, т. пл. 270—273° (разл., из сп.). **IV** и **V** не дают определенных продуктов при действии азотистой к-ты. 3-фенил-4-метил-5-аминопиразол конденсируется с **II** (100°) аналогично **I**, образуя (3-фенил-4-метилпиразо)-1,5:2′,3′-(4′-6′-диметил)-2′,3′-дигидропиримидин, т. пл. 129—132° (из сп.). Из 1,3-дифенил-5-аминопиразола и **II** при ∼20° получают 1,3-дифенил-5-ацетилацетоноаминопиразол (**IX**), т. пл. 107—109° (из сп.), а при 140° (1 час.) образуется 1,3-дифенил-4,6-диметил-1,2,7-пиразопиридин, т. пл. 112—115° (из сп.). Нитрозирование **IX** аналогично **VI** приводит к 1,3-дифенил-4-изонитрозо-5-иминопиразолону, т. пл. 202—204° (из этилацетата). Аминогруппа в положении 5 значительно более реакционноспособна, чем таковая в положении 1, что подтверждается неспособностью 3-фенил-5-бензоиламинопиразола (**X**), т. пл. 190—192° (из сп.), к р-ции с β-кетоэфирами. **X** получается при частичном омылении (10%-ный KOH, 100°, 5 мин.) 3-фенил-1-бензоил-5-бензоиламинопиразола, т. пл. 174—176° (из сп.), который образуется при бензоилировании **I** (10%-ный KOH, C_6H_5COCl). **X** нитрозируется аналогично **VI** и дает 3-фенил-4-нитрозо-5-бензоиламинопиразол, т. пл. 271—275° (из сп.); последний образуется также при нитрозировании **X**. Бензоилирование 3-фенил-5-ацетаминопиразола (C_6H_5COCl, 10%-ный KOH) приводит к 3-фенил-1-бензоил-5-ацетаминопиразолу, т. пл. 159—160° (из сп.), при нитрозировании которого аналогично **VI** образуется 3-фенил-4-нитрозо-5-ацетаминопиразол, т. пл. 237—239° (из сп.). Л. Я.

64962. К образованию соединения типа рубазоновой кислоты. М у р ё, Ш о в е н, П т и (Sur la formation d'un composé du type acide rubazonique. M o u r e u H e n r i, C h o v i n P a u l, P e t i t

Louis), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 25, 1954—1956 (франц.)

Гидразин реагирует с $C_6H_5CH = CBrCOOC_2H_5$ (**I**), образуя 3-фенилпиразолон-5 с выходом 75%. В отличие от этого р-ция **I** с $C_6H_5NHNH_2$ (**II**) протекает сложно, причем общий выход продуктов р-ции составляет ~20%, Путем хроматографирования выделены: 1,3-дифенил-4-фенилазопиразолон-5(**III**), т. пл. 173°; (**IV**) (см. Rothenburg, Ber., 1894, **27**, 783), т. пл. 251°, и *бис*-(1,3-дифенил-2,3-дигидропиразолон-5-ил-4 (см. Böttcher, Bauer, Ann. 1950, **566**, 227), т. пл 336°. Найдено, что **IV** при нагревании с **II** образует **III** с выделением NH_3 и анилина. А. Г.

64963. Синтезы в ряду пиридо- и пиперидо-(1′,2′, 1,2)-бензиминазолов. Сондерс (Synthesis in the pyrido- and piperido-(1′ : 2′— 1 : 2) benziminazole series. Saunders K. H.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3275—3287 (англ.)

При р-ции 2-хлор-1,3-динитробензола (**I**) с 2-аминопиридином (**II**), наряду с ожидаемым 2-(2,6-динитроанилино)-пиридином (**III**), получается производное пиридо-(1′,2′-1,2)-бензиминазола (**IV**) — 4-нитро-**IV**, возникающий из таутомерной формы **III** по р-ции Моргана и Стюарта (J. Chem. Soc., 1938, 1292), что подтверждается образованием 4-нитро-**IV** и HNO_2 при нагревании **III** в $C_2H_5OCH_2CH_2OH$.

IV RR′ = —CH = CHCH = CH—, X = Y = Z = H;
V RR′ = —$(CH_2)_4$—, Z = H; **VIII** RR′ = —$(CH_2)_5$—; Y = H;
X RR′ = —$CH_2N(COOC_2H_5)CH_2CH_2$—, Y = Z = H;
V а X = Y = H; **б** X = NO_2, Y = H; **в** X = H, Y = NO_2;
г X = $NHCOCH_3$, Y = H; **д** X = Cl, Y = H; **е** X = NH_2;
Y = H; **VIII а** X = Z = H; **б** X = Cl, Z = H; **в** X = NO_2,
Z = H; **г** X = NH_2, Z = H; **д** X = NH_2, Z = NO_2; **е** X = H,
Z = NO_2; **ж** X = H, Z = NH_2; **X а** X = H; **б** X = Cl

Найден простой путь синтеза пиперидо-(1′,2′,1,2)-бензиминазолов (**V**) разложением соответствующих азидов. Так, напр., 1-*о*-азидофенилпиперидин (**VI**) разлагается при нагревании с образованием N_2 и нестойкого восстановителя — 2,3-дигидро-**V**, который, теряя H, в реакционной среде превращается в **Vа**. Этот механизм подтверждается тем, что при проведении р-ции в $C_6H_5NO_2$ образуется 85% теоретич. кол-ва анилина. Аналогично из соответствующих азидов получены **Vб** (идентичен в-ву, полученному Spiegel, Kaufmann, Ber., 1908, **41**, 682), **Vв** и **Vг**. Различными путями приготовлены 4-,5-,6- и 7-монозамещ. **V**. Из гексагидроазепина (гексаметиленимина) (**VII**) приготовлены 1-*о*-аминофенилпроизводные, которые через амиды превращены в 2′,3′,4′,5′,6′,7′-гексагидроазепино-(1′,2′; 1,2)-бензиминазолы (**VIII**). 1-карбэтоксипиперазин (**IX**) был переведен в его 4-*о*-аминофенил- и 4-(2-амино-4-хлорфенил)-производные, из которых с очень плохим выходом получены 4′-N-карбэтоксипиперазино-(1′,2′; 1,2)-бензиминазол (**Xа**) и его 5-хлорпроизводное (**Xб**). Получен также замещ. морфолинобензиминазол. **V** и **VIII** легко образуют четвертичные аммониевые соединения и за исключением 4-амино и 7-амино-**V**, не сочетаются в разб. к-те с солями диазония. Вследствие пространственных затруднений выход **VIII**, больше чем соответствующих **V**. При разложении 7-азидо-**V** не удалось получить конденсированную систему из 4 колец. С плохими выходами удалось провести двойное замыкание азидов с образованием конденсированной пятициклич. системы на примере 1,5-динитро-2,4-дипиперидинобензола (**XI**), который после восстановления одной нитрогруппы через азид замыкался в **V** (X=NO_2, Y=H, Z=NC_5H_{10}). Подобная операция с нитрогруппой последнего привела к ди-[пиперидо-(1′,2′ - 1,2)-глиоксалино-] (4′,5′, 1,2) (5″,4″, 4,5)-бензолу (**XII**). При р-ции 1,5-дихлор-2,4-динитробензола (**XIII**) с **II** с хорошим выходом получается 1,5-динитро-2,4-ди-(2-пиридиламино)-бензол (**XIV**). 26,4 *г* 1-*о*-аминофенилпиперидина в 45 *мл* HCl (*d* 1,16) и 200 *мл* воды диазотируют р-ром 10,8 *г* $NaNO_2$, разрушают избыток HNO_2 и р-р прибавляют (10 мин.) к 300 *мл* 20%-ного р-ра CH_3COONa, содержащего 9 *г* NaN_3 и лед. На другой день жидкий **VI** растворяют в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ и р-р по каплям прибавляют к 300 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 165—175°; после выделения N_2 упаривают в вакууме до ~50 *мл*, при охлаждении выделяют **Vа**, выход 77% (неочищ.), т. пл. 101—102° (из этилацетата); монопикрат, т. пл. 229—230° (из $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ (**XV**)); иодметилат, т. пл. 220—221° (из CH_3OH-ацетона); продукт присоединения иода т. пл. 150°. 24 *г* 1-(4-хлор-2-нитрофенил)-пиперидина восстанавливают (Fe+HCl) в 1-(2-амино-4-хлорфенил)-пиперидин (**XVI**), выход 13,7 *г*, т. кип. 188—192°/18—20 *мм*, т. пл. 49,5—50° (из CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 230—231° (из воды); ацетильное производное, т. пл. 95—96° (из CH_3OH); бензоильное производное, т. пл. 105—105,5° (из C_2H_5—$COCH_3$). Хлоргидрат **XVI** аналогично получению **Vа** превращают в **Vд**, выход 82%, т. пл. 153—154° (из $C_2H_4Cl_2$); хлоргидрат, т. пл. 295—296°. 1-(2-амино-4-нитрофенил)-пиперидин, т. пл. 96°, аналогично **VI** превращают в 1-(2-азидо-4-нитрофенил)-пиперидин и далее в **Vб** (примеси в котором диазотируют, и удаляют в виде водорастворимого красителя при сочетании с 2-нафтолдисульфо-3,6 к-той), выход **Vб** 79,8%, т. пл. 218,5—219,5° (из $C_2H_5COCH_3$), идентичен «основанию А», приготовленному ранее (см. ссылку выше). **Vб** гидрируют (скелетный Ni, CH_3OH, 50—60°) и получают **Vе**, выход >90%, т. пл. 218—220° (из CH_3OH); **Vг**, т. пл. 219,5—220° (из хлф. и этилацетата). **Vг** получен также следующим образом: 1-(4-амино-2-нитрофенил)-пиперидин при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH дает 1-(4-ацетамидо-2-нитрофенил)-пиперидин, т. пл. 136—137° (из CH_3OH), который гидрируют аналогично **Vб** (~20°) в 1-(4-ацетамидо-2-аминофенил)-пиперидин, т. пл. 132—133° (из этилацетата), превращенный далее через диазосоединение и азид в **Vг**. 5,75 *г* **V г** растворяют при —10°—(—5°) в 30 *мл* конц. H_2SO_4 и нитруют смесью 1,1 *мл* HNO_3(*d* 1,48) и 5 *мл* H_2SO_4. При pH 7—8 выделяют 6-нитро-**Vг**, выход 5,7 *г*, т. пл. 199—200° (из $C_2H_5COCH_3$). Омылением (кипячение 2 н. HCl, 15 мин.) получают алого цвета 6-нитро-**Vе**, т. пл. 266—267° (из **XV**); хлоргидрат, т. пл. 304° (разл.). 6-нитро-**Vе** диазотируют в разб. HCl и р-р выливают в разб. H_3PO_2, через 30 мин. (39°) кипятят, подщелачивают и получают 6-нитро-**V**, выход 85%, т. пл. 217—219° (из CH_3OH). Гидрированием (Ni, CH_3OH, 60°, 5 *ат*) получают 6-амино-**V**, т. пл. 198—200° (из этилацетата + CH_3OH). 1-(2,6-динитрофенил)-пиперидин частично восстанавливают в спирте водн. р-ром Na_2S_2, пропускают через колонку с Al_2O_3, упаривают досуха, обрабатывают спирт. HCl и ацетоном осаждают хлоргидрат 1-(2-амино-6-нитрофенил)-пиперидина, выход 80%, т. пл. 220—221 (разл.). Хлоргидрат превращают в азид, который разлагают в $C_6H_5NO_2$, и через хлоргидрат выделяют **Vв**, т. пл. 107—108° (из бзн.). 9 *г* неочищ. хлоргидрата **Vв**, т. пл. 258—260° (разл.), восстанавливают (Fe и CH_3COOH) и полученный неочищ. амин (4,5 *г*) превращают в ацетильное производ-

XUM

ное, т. пл. 236—237° (из сп.), из которого гидролизом 2 н. HCl получают 7-амино-**V**, т. пл. 186—187° (из бзл.). 2 *г* **Va** дегидрируют над Pd/асбест при 306° в токе N_2 или CO_2 и выделяют **IV**, т. пл. 178—179°; иодметилат (CH_3J, 100°, 16 час.), т. пл. 246—247° (из воды). 58 *г* **I**, 35 *г* **II**, 5 *г* $CaCO_3$ в 225 *мл* **XV** кипятят 24 часа, подкисляют HCl, отгоняют с паром избыток **I** и остаток подщелачивают Na_2CO_3. Осадок экстрагируют кипящим C_6H_6 и р-р хроматографируют, получают 14,2 *г* **III**, т. пл. 117—119° (из CH_3OH); хлоргидрат, смокает при 220—223°, т. разл. ~225°, гидролизуется водой; иодметилат, т. пл. 207—208° (разл., из воды). Из остатка, не растворимого в C_6H_6, экстрагируют кипящим **XV** 4-нитро-**IV**, выход 6,1 *г*, т. пл. 272°. 7,1 *г* 4-нитро-**IV** восстанавливают (Fe, разб. CH_3COOH) и при pH 9—10 выделяют 5,7 *г* 4-амино-**IV**, т. пл. 133—134° (из бзл.); ацетильное производное, т. пл. 106—108° (гидрат, разл.), безводн., т. пл. 142—144°. Кристаллизацией из $(CH_3CO)_2O$ получают ацетат 4-CH_3CONH-**IV**, т. пл. 147—149°. 4-амино-**IV** гидрируют над PtO_2 (95°, 60 *ат*, 3 часа) в 4-амино-**V**, т. пл. 176—177° (из этилацетата). При нитровании 2,3 *г* **IV** (HNO_3+ +H_2SO_4, 10—15°; 15 мин. 50°) выделяют аммиаком 6-нитро-**IV**, т. пл. 271—272° (из CH_3OH), неидентичный 4-нитро-**IV**; при гидрировании над PtO_2 дает 6-амино-**IV**, т. пл. 195—197°. К кипящему р-ру 79 *г* *о*-хлорнитробензола в 100 *мл* C_4H_9OH прибавляют 70 *мл* **VII**, р- р. 3 *г* Na_2CO_3 в 15 *мл* воды и 23,5 *г* Na_2CO_3, кипятят 24 часа, фильтрат упаривают в вакууме и получают 97 *г* 1-*о*-нитрофенильного производного, масло, $n_D^{22,3}$ 1,601, которое восстанавливают аналогично получению **XVI** в 1-*о*-аминофенилгексагидроазепин, выход 64 *г*, т. кип. 160°/10 *мм*, $n_D^{23,5}$ 1,564; монохлоргидрат, т. пл. 165—166°. Основание обычным методом через азид превращено в **VIIIa**, выход 40 *г*, т. пл. 125—126° (из бзл.); иодметилат, т. пл. 232—234° (из воды). К р-ру 192 *г* 1,4-дихлор-2-нитробензола (**XVII**) в 300 *мл* кипящего спирта прибавляют по каплям 230 *мл* **VII**, кипятят 12 час. и выделяют 1-(4-хлор-2-нитрофенил)-производное, т. пл. 56°. Восстановление Fe приводит к 1-(4-хлор-2-аминофенил)-производному, т. кип. 198—200°/20 *мм*, n_D^{23} 1,5800 (хлоргидрат, т. пл. 200—202°), которое превращено в **VIIIб**, выход 72%, т. пл. 107—109° (из этилацетата); хлоргидарт, т. пл. 259—261° (смокает 255°), иодметилат, т. пл. 273—274°. **VIIIб** с Cl_2 в $CHCl_3$ при 0° дает осадок дихлорида, т. пл. 314° (разл.), который разлагается горячей водой с образованием 5, (?)-дихлор-**VIII**, т. пл. 176—177° (из этилацетата). Из 1-хлор-2,4-динитробензола и **VII** аналогично **XVII** получают 2,4-динитрофенильное производное, т. пл. 108—109° (из CH_3OH и бзн.), которое восстанавливают в спирте р-ром Na_2S_2 в воде, выделяют через хлоргидрат 1-(4-амино-2-нитрофенил)-гексагидроазепин, т. пл. 76—77° (из бзн.) и (в CH_3OH + KOH) 1-(2-амино-4-нитрофенил)-гексагидроазепин, т. пл. 67—68,5° (пропускают в C_6H_6 через Al_2O_3 и перегоняют при 172,8—173,5/°0,15 *мм*), который через азид превращают в **VIIIв**, т. пл. 174—175° (из C_6H_5Cl), и **VIIIв** восстанавливают (Ni, CH_3OH, 50—55°, 30 *ат*) в **VIIIг**, т. пл. 180,5—181° (из CH_3OH), ацетильное производное, т. пл. 254—255° (из **XV**), карбэтоксипроизводное (действием $ClCOOC_2H_5$ при pH 10 в р-ре NaOH), выход 8,1 *г* из 6 *г* **VIII г**, т. пл. 238—240° (из CH_3OH), последнее с CH_3J (100°, 17 час.) дает иодистый 5-карбэтоксиамино-1-метилгексагидроазепино-(1′,2′ - 1,2)-бензиминазолий, т. пл. 270—272° (разл.). **VIIIг** при конденсации с 2-оксинафтойной-3 к-той в кипящем толуоле с PCl_3 с последующей отгонкой с паром из р-ра NaOH и осаждением $NaHCO_3$ дает 5-(2-окси-3-нафтамидо)-**VIII**, т. пл. 310—311° (из этиленгликоля). К 4,0 *г* **VIIIг** в 100 *мл* горячей воды и 10 *мл* 2 н. HCl прибавляют 5,7 *г* 1-иодметилат-2-амино-4-хлор-6-метилпиримидина в 100 *мл* кипящей воды и по каплям р-р CH_3COONa, через 7 мин. фильтруют и осаждают NaJ 2-амино-4-(гексагидроазепино-(1′,2′,-1, 2)-бензиминазолил-5-амино]-1,6-диметилпиридиний-1-иодид, т. пл. ~220° (из CH_3OH), который с CH_3J дает триметильное соединение дииодида, т. пл. 335° (из воды). Из 8 *г* **VIIIг** и 3 *мл* хлорангидрида адипиновой к-ты в кипящем C_6H_6 получают амид N,N′-ди-(гексагидроазепинобензиминозолил-5)-адипиновой к-ты, т. пл. 345° (разл., из гликоля), который превращают в 1,1′-диметильное соединение 1,1′-дииодида, т. пл. 345° (разл., из воды). Пропускают $COCl_2$ в р-р **VIIIг** в теплой воде, получают осадок, р-р которого в горячей воде при выливании в водн. NH_3 образует соответствующую мочевину, т. пл. 335° (из гликоля), последняя с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ (120—160°, 2 часа) и добавлением NaJ к р-ру осадка в горячей воде образует дииодид ди-(гексагидро-1-метилазепинобензиминазолил-5)-мочевины, т. пл. 316—318° (разл., из воды). 8 *г* **VIIIг** диазотируют в 20 *мл* H_3PO_4 и 40 *мл* воды и диазораствор прибавляют (40 мин., 130—140°) к 60 *мл* H_3PO_4. Через 75 мин. выливают в воду и при pH 7—7,5 выделяют 1,6 *г* 5-окси-**VIII**, т. пл. 295—296° (из CH_3OH). 13,2 *г* 5-ацетамидо-**VIII** нитруют смесью 2,4 *мл* HNO_3(*d* 1,4) в H_2SO_4 при —10—(—5°) и получают 5-ацетамидо-6-нитро-**VIII**, т. пл. 190—191° (из $C_2H_5COCH_3$ и C_6H_5Cl), который гидролизуют к-той в **VIIIд**, т. пл. 295—296° (разл. из **XV** и возгонка при 185/0,003 *мм*). **VIIIд** дезаминируют диазотированием и обработкой H_3PO_2 с образованием **VIIIe**, выход 2,1 *г* из 4,9 *г*, т. пл. 196—197° (возгонка <170°/0,003 *мм*, хроматография в C_6H_6 на Al_2O_3 и из этилацетата). Гидрирование **VIIIe** (Ni, CH_3OH, 50 *ат*) приводит к **VIIIж**, т. пл. 198—199° (из бзл.). Из 50 *г* **I** в 250 *мл* спирта и 57 *мл* **VII** (кипячение 6 час.) выделяют 2,6-динитрофенильное производное, т. пл. 73—74°, которое восстановлено в кипящем спирте Na_2S_2 в 2-амино-6-нитрофенильное производное, т. пл. 56—57° (хроматография на Al_2O_3 в C_6H_6 и из бзн.). 4-(4-хлор-2-нитрофенил)-морфолин восстановлен Fe в спирте в 4-(2-амино-4-хлорфенил)-морфолин, выход 81%, т. пл. 135—137° (из CH_3OH), который превращен в азид, т. пл. 80—81° (разл.) и далее в хлоргидрат 5-хлорморфолино-(4′,3′; 1,2)-бензиминазола (**XVIII** — основание), т. пл. 228—230° (из CH_3OH); **XVIII**, т. пл. 200—200,5° (из этилацетата); иодметилат, т. пл. 242—244° (разл., из воды). При циклизации наряду с **XVIII** выделено небольшое кол-во неисследованного далее основания, т. пл. 100—100,5°; пикрат, т. пл. 230—232°. После нитрования 9 *г* **XVIII** аналогично **Vг** (10—15° и 30 мин. при 40°) при pH 10—11 получают 7,2 *г* нитро-**XVIII**, т. пл. 219—220° (из C_6H_5Cl), которое при гидрировании в CH_3OH (Ni 60—65°, 100 *ат*) превращается в амино-**XVIII**, т. пл. 262—263°. Вероятно, неочищ. нитро-**XVIII** является эвтектич. смесью трех изомеров, так как при выпаривании метанольного маточного р-ра выделяют два неочищ. основания (218—235° и 218—240°). 4-(2,4-динитрофенил)-морфолин восстанавливают Na_2S_2 и выделяют (хроматография на Al_2O_3 в C_6H_6) желтого цвета в-во, вероятно, 4-(2-амино-4-нитрофенил)-морфолин, т. пл. 153-153,5° (из CH_3OH), и красного цвета изомер, вероятно, 4-(4-амино-2-нитрофенил)-морфолин, т. пл. 133—135° (из этилацетата). 12,1 *г* **IX**, 7,35 *г* **XVII** в 25 *мл* спирта кипятят 20 час. и выделяют масло, которое прямо восстанавливает Fe в разб. CH_3COOH с образованием 1-(2-амино-4-хлорфенил)-4-карбэтоксипиперазина, т. пл. 119—120°. Последний через азид переводят в **Xб** (очистка через пикрат и хроматографирование), т. пл. 129—131° (из этилацетата). Из 40 *мл* пиперидина в 150 *мл* кипящего спирта и 11,85 *г* 2,5-дихлор-1,5-ди-

нитробензола получают **XI**, выход 91%, т. пл. 117—118° (из лед. CH_3COOH), которое (87 *г*) при восстановлении Na_2S_2 в спирте дает 37 *г* 1-амино-5-нитро-2,4-дипиперидинобензола (**XIX**), т. пл. 129—130° (из этилацетата). Кристаллич. форму азида получают при прибавлении CH_3COONa к диазораствору из **XIX** и NaN_3. Азид в $C_6H_5NO_2$ при 120—130° и затем 170—180° выделяет кроме N_2 еще и окислы азота. Выделенный продукт очищают экстракцией петр. эфиром (80—100°) и остаток хроматографируют, получают 8,5 *г* основания; хлоргидрат, т. разл. 240°, из которого выделяют (5,1 *г*) две формы **V** ($X = NO_2$, $Y = H$, $Z = NC_5H_{10}$), т. пл. 137—140° (красные кристаллы), застывают в оранжевые кристаллы с т. пл. 155—156°. **V** ($X = NH_2$, $Y = H$, $Z = NC_5H_{10}$) получено гидрированием (CH_3OH Ni, 50—55°, 50 *ат*), т. пл. 189—191° (хроматография, перекрист-ция из этилацетата). Из амина получен через азид **XII**, т. пл. 279—280° (возгонка при 245°/0,003 *мм*). При кипячении 24 часа 9,6 *г* **XIII** с 16 *г* **II** в 60 *мл* **XV** получают при охлаждении 10,3 *г* **XIV**, т. пл. 236—238° (из C_6H_5Cl). Подобная р-ция **XIII** с **VII** не удалась. Б. Д.

64964. Циннолины. II. 4-окси-3-нитроциннолин и его производные. Баумгартен (Cinnolines. II. 4-Hydroxy-3-nitrocinnoline and derivatives. Baumgarten Henry E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5109—5112 (англ.)

При р-ции 3-нитроциннолина (**I**) с NH_2OH получается 4-амино-3-нитроциннолин (**II**), который при нагревании с разб. KOH превращается в 4-окси-3-нитроциннолин (**III**), идентичный с в-вом, полученным ранее (Schofield, Simpson, J. Chem. Soc., 1945, 512) в качестве главного продукта при нитровании 4-оксициннолина. Строение **II** установлено восстановлением в 3,4-диаминоциннолин (**IV**) и конденсацией **IV** с фенантренхиноном (**V**) с образованием 9,10,11, 16-тетраазатрибензо-[a, c, h]-антрацена (**VI**). Попытки превращения **II** в **III** с помощью HNO_2 были безуспешны. **III** с $(CH_3)_2SO_4$ дает, вероятно, 1-метил-3-нитроциннолон-4 (**VII**). В зависимости от условий **III** с $POCl_3$ дают 4-хлор-3-нитроциннолин (**VIII**) или ($POCl_3 + PCl_5$) смесь **VIII** и 3,4-дихлорциннолина (**IX**), причем **VIII** при обработке $POCl_3 + PCl_5$ переходит в **IX**. Р-ция **VIII** с фенолом и $(NH_4)_2CO_3$ приводит к **II**, однако с K_2CO_3 вместо $(NH_4)_2CO_3$ получается с плохим выходом 4-фенокси-3-нитроциннолин (**X**). С анилином **VIII** образует 4-анилино-3-нитроциннолин (**XI**). К смеси 0,028 моля **I**, 0,18 моля $NH_2OH \cdot HCl$ и 300 *мл* спирта прибавляют (27—30°, 30 мин.) р-р 0,38 моля KOH в 100 *мл* CH_3OH, выдерживают 30 мин. при 50° и через 30 мин. выливают на лед, выход **II** 64%, т. пл. 308—308,5° (из сп.). Из **II**, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, конц. HCl (100°, 2 часа) получают **IV**, выход 76%, т. пл. 220—220,5° (разл.), монохлоргидрат, т. пл. 316—317° (разл.). Смесь 20 *мл* **IV** и 26 *мг* **V** в 1 *мл* лед. CH_3COOH нагревают (100°, 1 час) и получают **VI**, выход 72%, т. пл. 315—316° (из пиридина). Суспензию 0,2 *г* хлоргидрата **IV**, 0,6 *г* безводн. CH_3COOK и 0,2 *г* **V** в 10 *мл* лед. CH_3COOH нагревают ~100° 1 час, выход **VI**, 50%. Смесь 5 *г* **II**, 5 *г* NaOH и 75 *мл* воды нагревают ~100° 1 час, обрабатывают углем, фильтрат подкисляют CH_3COOH и получают **III**, выход 69%, т. пл. 284,5—285,5 (из сп.). Приведены данные ИК- и УФ-спектров. **VII** из **III** и $(CH_3)_2SO_4$ (разб. KOH, 50°), выход 59%, т. пл. 232,5—233,5° (из сп.). 0,3 *г* **III**, 3 *мл* неперегнанной $POCl_3$ (95°, 20 мин.) дают **VIII**, выход 67%, т. пл. 169—170° (возгонка при ~140°). Смесь 0,75 *г* **VIII**, 1 *г* PCl_5 и 5 *мл* неперегнанной $POCl_3$ нагревают (110°, 3 часа) и выделяют **IX**, выход 87%, т. пл. 128—129°. Смесь 0,3 *г* **VIII**, 1 *г* $(NH_4)_2CO_3$ и 2,5 *г* фенола нагревают до начала р-ции, затем еще 30 мин. при 90°, выливают в р-р 1,5 *г* NaOH в 30 *мл* воды и отфильтровывают **II**, выход 74%. Аналогично из 0,3 *г* **VIII**, 0,22 *г* K_2CO_3 и 0,75 *г* фенола получают **X**, выход 21%, т. пл. 144,5—145°. 0,3 *г* **VIII** в 3 *мл* анилина кипятят 0,5 часа, разбавляют эфиром, выход **XI** 99%, т. пл. 187—188° (из сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 61561. Б. Д.

64965. Некоторые производные тетра- и гексагидро-4,6-диоксипиримидина. Бун, Каррингтон, Гринхалш, Вейси (Some derivatives of tetra- and hexa-hydro-4,6-dioxopyrimidine. Boon W. R., Carrington H. C., Greenhalgh N., Vasey C. H.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3263—3272 (англ.)

Описаны методы синтеза некоторых тетрагидро- и гексагидро-4,6-диоксопиримидинов. Гидрирование 5,5-дизамещ. 2-тиобарбитуровых к-т над скелетным Ni приводит к соответствующим гексагидро-4,6-диоксопиримидинам RR′CCON(R″)CH₂N(R‴)CO (**I**). Подобным путем восстанавливаются и 1,3,5,5-замещ. 2-тиобарбитуровые к-ты. При гидрировании 1,3-диметил-5-фенил-2-тиобарбитуровой к-ты (**II**) получается **I** ($R = C_6H_5$, $R' = H$, $R'' = R''' = CH_3$), в то время как 5-фенил-2-тиобарбитуровая к-та восстанавливается до 4,6-диокси-5-фенилпиримидина (Hull, J. Chem. Soc., 1951, 2214). Гидрирование 5-этил-5-циклогексен-1-ил-(**III**) и 5-этил-5-циклогексил-(**IV**) 2-тиобарбитуровых к-т приводит к **I** (R=этил, R′=циклогексил, R″=R‴=H) (**V**). В этих же условиях 5-*n*-хлорфенил-5-этил-2-тиобарбитуровая к-та (**VI**) превращается в **I** ($R = R' = C_2H_5$, R″=R‴-H) (примидон) (**VII**). Гидрирование в CH_3OH или C_2H_5OH над скелетным Ni (W-1) и над скелетным Co приводит к соответствующим 2-алкокси-**I**, однако при гидрировании 5-этилтетрагидро-2-метокси (или метилтио)-4,6-диоксо-5-фенилпиримидинов (**VIII**) и **IX**) в CH_3OH получают **VII**. При гидрировании в среде *н*-C_3H_7OH или *изо*-C_3H_7OH 2-алкоксипроизводные не образуются. 5-этил-2-метоксигексагидро-4,6-диоксо-5-фенилпиримидин (**X**) устойчив к действию спиртов; при 180° в высоком вакууме теряет CH_3OH, образуя 5-этилтетрагидро-4,6-диоксо-5-фенилпиримидин (**XI**), который при действии спиртов дает соответствующие 2-алкокси-**I**. При нагревании **X** выше 200° образуются полимеры. Действие на **X** р-ра HCl в эфире приводит к хлоргидрату **XI** (**XII**), который действием р-ра CH_3COONa превращается в гидрат **XI** (**XIII**). При действии на **XII** р-ра $NaHCO_3$ в воде образуется диамид С-фенил-С-этил-N-формилмалоновой к-ты (**XIV**). При взаимодействии **XII** и **XIII** со спиртами получается 2-алкокси-**I**. **XIII** при действии кипящей воды образует N,N′-ди-(α-карбамоил-α-фенилбутирил)-формамидин (**XV**), из которого при дальнейшем нагревании образуется диамид этилфенилмалоновой к-ты (**XVI**). Действие р-ра NaOH в воде на **X**, **XII**, **XIII** и **XV** приводит к **XVI**. Восстановление 2-тиобарбитуровых к-т действием амальгамы Na или Zn в присутствии HCOOH, а также электролитич. восстановление 5-этил-5-фенил-барбитуровой к-ты приводит к **VII**. Действие CH_2O на **XVI** вместо **VII** дает С-этил-N,N′-бисоксиметил-С-фенилмалондиамид (**XVII**), однако взаимодействие **XVI** с $HCONH_2$ или HCOOH при высокой т-ре приводит к **VII**. Подобным образом реагируют дизамещ. амиды малоновой к-ты и их производные; однако нагревание диамида С-фенилмалоновой к-ты (**XVIII**) с $HCONH_2$ дает фенилацетамид (**XIX**). Все другие методы синтеза **I** включают промежуточное выделение тетрагидро-4,6-диоксопиримидинов или 2-алкокси-**I**. Конденсация метилфенилмалонового эфира (**XX**) с пропионамидином (**XXI**) в присутствии CH_3ONa приводит к 2,5-диэтил-2-метокси-5-фенил-4,6-диоксогексагидропиримидину (**XXII**). Взаимодействие малондиамидов с CH_3COCl приводит к хлоргидратам 1-алкилтетрагидро-2-метил-4,6-диоксопиримидинов. При р-ции

XUM

XVI с кетеном получается нитрил этилфенилмалоновой к-ты и амид N-ацетил-α-циано-α-фенилмасляной к-ты (**XXIII**). Хлоргидраты тетрагидро-4,6-диоксопиримидинов и соответствующие 2-алкоксипроизводные способны восстанавливаться при кипячении со скелетным Ni(W-5) или нагреванием с HCOOH или $HCONH_2$. **VII** не изменяется при кипячении с 5%-ной HCl (к-той) и 2 н. NaOH. Окисление **VII** щел. $KMnO_4$ приводит к **XVI**. При действии $(CH_3)_2SO_4$ на **VII** метилированиене происходит, однако из **I** ($R=C_6H_5$, R'=H, $R''=R'''=CH_3$) образуется **I** ($R=R''=R'''=CH_3$, $R'=C_6H_5$) (**XXIV**). Нитрование **VII** приводит к 5-этилгексагидро-5-*м*-нитрофенил-4,6-диоксопиримидину (**XXV**), а не к пара-изомеру, как это сообщалось ранее (Bourquet, Adams, J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52**, 224). Р-р 76 *г* *м*-хлорбензилцианида в 210 *мл* абс. спирта насыщают HCl (газ) при 0°, через 15 час. выделяют этиловый эфир *м*-хлорфенилуксусной к-ты, выход 80 *г*, т. кип. 143°/6 *мм*. Аллилфенилмалоновый эфир восстановлением над Pt (из PtO_2) превращают в фенилпропилмалоновый эфир, выход 93%, т. кип. 174°/20 *мм*. Этил-*м*-хлорфенил-(т. кип. 184°/17 *мм*) и этил-*п*-хлорфенилмалоновый эфир (т. кип. 190—196°/18 *мм*) получены в основном по методу, описанному ранее (Wallingford и др., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 580). При применении эквивалентного кол-ва соответствующего бензилцианида (Wallingford и др., см. ссылку выше) получены этиловые эфиры α-*м*-хлорфенил- (т. кип. 177°/21 *мм*) и α-*п*-хлорфенил-α-цианмасляной к-ты, т. кип. 175°/20 *мм*. Р-цией NH_3 (газа) с этиловым эфиром α-циан-α-фенилмасляной к-ты получают α-циан-α-фенилбутирамид, т. пл. 117°. Подобным путем проводят р-цию с аминами (при 80—100°) и синтезируют следующие цианацетамиды общей ф-лы RR'C(CN)CONHR'' (приводятся R, R', R'' и т. пл. в °C): C_6H_5, CH_3, H, 107; C_6H_5, C_2H_5, CH_3, 73; C_6H_5, C_2H_5, C_2H_5, 51; C_6H_5, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 62 (**XXVI**); C_6H_5, C_2H_5, C_3H_5, т. кип. 118°/0,4 *мм*; C_6H_5, C_2H_5, $C_6H_5CH_2$, 81; *м*-ClC_6H_4, C_2H_5, H, 108; *п*-ClC_6H_4 C_2H_5, H, 105. Гидролизом цианацетамидов (герм. пат. 310426), при ~20° получают диамиды малоновой к-ты общей ф-лы $RR'C(CONH_2)CONHR''$ (приводятся R, R', R'' и т. пл. в °C): C_6H_5, CH_3, H, 151; C_6H_5, C_2H_5, CH_3, 144 (**XXVII**); C_6H_5, C_2H_5, C_2H_5, 127 (**XXVIII**); C_6H_5, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 111 (**XXIX**); *м*-Cl C_6H_4, C_2H_5, H, 137; *п*-Cl C_6H_4, C_2H_5, H, 138 (**XXX**). При гидролизе **XXVI** наряду с **XXIX** выделяют также **XVI** и этилфенил-N,N'-диизопропилмалондиамид, т. пл. 105° (из CH_3OH). Из дихлорангидрида фенил-*н*-пропилмалоновой к-ты действием водн. р-ра NH_3 при 0° получают диамид фенил-*н*-пропилмалоновой к-ты (**XXXI**); т. пл. 173°. Из 21 *г* **XVI**, 28 *мл* 37%-ного CH_2O и 1 *г* K_2CO_3 в 75 *мл* воды (30 мин., 70°) получают **XVII**, т. пл. 188—189° (из CH_3OH). Окисление **XVII** действием $K_2Cr_2O_7$ в присутствии H_2SO_4 при 35—37° приводит к C-этил-N-формил-C-фенилмалондиамиду, т. пл. 170° (из воды-ацетона). Конденсацией замещ. малоновых эфиров с тиомочевиной в присутствии CH_3ONa в CH_3OH (кипячение 6 час.) синтезируют 2-тиобарбитуровые к-ты общей ф-лы RR'CCONR''CSNR'''CO (приводятся R, R', R'', R''' и т. пл. в °C): C_6H_5, H, H, H, 246—267 (разл.); *м*-ClC_6H_4, C_2H_5, H, H, 167; *п*-Cl C_6H_4, C_2H_5, H, H, 193; —$CH_2CH_2CH_2$—, H, H, 365 (разл.); конденсацией дихлорагидридов замещ. малоновой к-ты с замещ. тиомочевиной получают следующие к-ты: C_6H_5, C_2H_5, CH_3, CH_3 112; C_6H_5, H, CH_3, CH_3, 220; C_6H_5, C_2H_5, CH_3, H, 125. При взаимодействии дихлорангидрида этилфенилмалоновой к-ты с N-изопропилмочевиной выделяют N-(α-метоксикарбонил-α-фенилбутирил)-N'-изопропилтиомочевину, т. пл. 107° (из CH_3OH). Смешивают 12,4 *г* 5-этил-5-фенил-2-тиобарбитуровой к-ты (**XXXII**), 10 *г* CH_3J, 150 *мл* CH_3OH, 2 *мл* воды и 2,2 *г* NaOH, через 15 час. выделяют 1 *г* **IX**, т. пл. 159—161° (из этилацетата). 10 *г* **XXXII** в 250 *мл* спирта нагревают 4 часа с 16 *мл* скелетного Ni (W-5) и получают 4,1 *г* **VII**, т. пл. 281° (из сп.). Подобным путем синтезируют следующие **I** (приводятся R, R', R'', R''' и т. пл. в °C): **V**, 301; C_6H_5, C_2H_5, CH_3, CH_3, 106; C_6H_5, C_2H_5, CH_3, H, 186; C_6H_5, H, CH_3, CH_3, 131; C_6H_5, C_2H_5, C_6H_5, H, 190. Восстанавливают 2-тиобарбитуровые к-ты над скелетным Ni (W-1) или Co в CH_3OH (кипячение 4 часа) и получают соответствующие 2-метокси-I (приводятся R, R', R'', R''' и т. пл. в °C): **X**, 186 (разл.); C_6H_5, C_2H_5, CH_3, H, 157 (разл.); C_6H_5, C_2H_5, CH_3, CH_3, 119. При восстановлении 13,8 *г* **XXII** над Pt (из PtO_2) в 250 *мл* лед. CH_3COOH получают 2,5-диэтилгексагидро-4,6-диоксо-5-фенилпиримидины: α-форма (3,3 *г*), т. пл. 281° (из CH_3OH), и β-форма (2,2 *г*), т. пл. 265—266° (из CH_3OH). Аналогично синтезируют 5-метилгексагидро-2-этил-4,6-диоксо-5-фенилпиримидин, т. пл. 249°. 2 *г* 5-(*п*-хлорфенил)-5-этилгексагидро-2-метокси-4,6 - диоксопиримидин и 50 *г* формамида кипятят 1 час и получают **I** ($R=п$-ClC_6H_4, $R'=C_2H_5$, R''=R'''=H), т. пл. 303° (из сп.). 22,4 *г* гидрата **XVI** и 6 *мл* 98%-ной HCOOH нагревают 1 час при 190°, прибавляют 4 × 8 *мл* HCOOH (2 час.) и смесь снова нагревают 2 часа. После прибавления CH_3OH выделяют **VII**. Кипячение **XXVIII** в формамиде 3 часа приводит к **I** ($R—R''=C_2H_5$, R'-C_6H_5, R'''=H), т. пл. 138—139° (из сп.-вода). Таким же путем синтезируют **I** (R=циклогексен-1-ил, $R'=C_6H_5$, R''=R'''=H), т. пл. 338°. 112 *г* гидрата **XVI** сушат отгонкой толуола и смешивают с 50 *г* этилацетата и CH_3ONa (из 11,5 *г* Na и 200 *мл* CH_3OH). После кипячения 4 часа и нейтр-ции р-ром HCl (газ) в CH_3OH получают 35 *г* 5-этилгексагидро-2-метокси-2-метил-4,6-диоксо-5-фенилпиримидин, т. пл. 160° (разл.; из CH_3OH). В этих же условиях C-этил-N-метил-C-фенилмалондиамид с $HCOOC_2H_5$ образует лишь небольшое кол-во ди-(α-метилкарбомоил -α- фенилбутирил)- формамидина, т. пл. 193—194° (из CH_3OH-воды). Р-ция **XIV** с CH_3ONa приводит к 5-этилгексагидро-2-метокси-4,6-диоксо-5-фенилпиримидину. К CH_3ONa (из 9,2 *г* Na в 200 *мл* CH_3OH) прибавляют 21,7 *г* хлоргидрата XXI и 50 *г* **XX**, нагревают (20 час., 105—110°) и после нейтр-ции HCl в CH_3COH получают 24 *г* 2-этилгексагидро-2-метокси-5-метил-4,6 диоксо-5-фенилпиримидина, т. пл. 151—152° (из CH_3OH). Аналогично синтезируют 2-метилгексагидро-2-метокси-5-этил-4,6-диоксо-5 - фенилпиримидин, т. пл. 160° (разл.), и 2-этилгексагидро-2-метокси-5-этил-4,6-диоксо-5-фенилпиримидин, т. пл. 196°. Нитруют **VII** (<3°) действием 98%-ной H_2SO_4 и HNO_3 (*d* 1,5) и получают **XXV**, т. пл. 248—249° (из 80%-ного сп.). Восстанавливают **XXV** над Pt (из PtO_2, 30 мин., 48 *ат*, ~20°) и выделяют 5-этилгексагидро-5-аминофенил-4,6-диоксопиримидин (**XXXIII**), т. пл. 299—300° (разл.; из сп.-воды), а также соответствующее *м*-азоксисоединение, т. пл. >350°, **XXXIII** обычным путем превращают в следующие **I** (приводятся R, R', R'', R''' и т. пл. в °C): *м*-ClC_6H_4, C_2H_5, H, H, 280; *м*-HOC_6H_4, C_2H_5, H, H, 295 (**XXXIV**); *м*-$N(CH_3)_2$-C_6H_4, C_2H_5, H, H, 273 (**XXXV**). **XXXIV** и **XXXV** превращают, соответственно, в *м*-метоксифенилпроизводное, т. пл. 234°, и иодистое триметилфениламмониевое соединение, т. пл. 160° (разл.). Действием $(CH_3)_2SO_4$ на **I** ($R=C_6H_5$, R'=H, $R''=R'''=CH_3$) синтезируют **XXIV**, т. пл. 144—145° (из воды). Нагревают в запаянной трубке 4,7 *г* **XXVIII**, 9,6 *г* CH_3COCl и 1,2 *мл* лед. CH_3COOH 1 час при 100° и получают хлоргидрат 1,5-диэтилтетрагидро-2-метил-4,6-диоксо-5-фенилпиримидин, т. пл. 211° (разл.). Из **XXXI** в этих условиях наряду с хлоргидратом тетрагидро-2-метил-4,6-диоксо-5-фенил-5-*н*-пропилпиримидина, т. пл. 215° (разл.), получают также N,N'-диацетил-C-фенил-C-*н*-пропилмалондиамид, т. пл. 155—156° (из CH_3OH-воды). Нагревают **XVI** с кетеном в кси-

XUM

лоле при 100—120° и выделяют **XXIII**, т. пл. 101° (из CH_3OH-воды), и нитрил этилфенилмалоновой к-ты. 12 *г* **XXX**, CH_3ONa (из 7 *г* Na в 150 *мл* CH_3OH) и 5,2 *г* диэтилкарбоната нагревают 1,5 часа, затем дважды через 1,5 часа приливают еще по 5,2 *г* карбоната, после прибавления воды и подкисления разб. HCl (к-той) получают 5-*м*-хлорфенил-5-этилбарбитуровую к-ту, т. пл. 244° (из CH_3OH). 10 *г* **X** в эфире насыщают HCl (газ) при 0°, через 2 часа выделяют **XII**, т. пл. 370° (из лед. CH_3COOH). К р-ру **XII** в воде прибавляют CH_3COOK до pH 6—7, через 3 часа выделяют **XIII**, т. пл. 122—123° (разл.; из воды). Кипятят **XIII** в воде 5 мин. и превращают его в **XV**, т. пл. 205° (разл.; из CH_3OH). Нагревают **XIII** при 120°/0,01 *мм* или 2-алкокси-5-этилгексагидро-4,6-диоксо-5-фенилпиримидин при 180—185°/0,01 *мм* в течение 2 час. и выделяют **XI**, т. пл. 116° (разл.; неочищ.). При действии на **XI**, **XII** **XIII** *изо*-C_3H_7OH получают 5-этилгексагидро-4,6-диоксо-5-фенил-2-*изо*-пропоксипиримидин, т. пл. 155—156° (разл.). Нагревают 2, 5 *г* **X**, 8 *мл* 37%-ного CH_2O и K_2CO_3 в 20 *мл* воды при 40° до растворения реагентов, после охлаждения выделяют 5-этилгексагидро-1,3-бисоксиметил-2-метокси-4,6-диоксо-5-фенилпиримидин, т. пл. 127—128° (разл. при 132°). Н. Г.

64966. Получение 4,5-диамино-6-оксипиримидинов. Костоланский, Мокрый (K príprave 4,5-diamino-6-oxypyrimidínov. Kostolanský A., Mokrý J.), Chem. zwesti, 1956, **10**, № 3, 170—176 (словац.; рез. русс., нем.)

Сравнены различные методы восстановления соответствующих нитрозосоединений (НС) с целью установить оптимальные условия синтеза 1,3-диметил-4,5-диаминоурацила (**I**), 3-метил-4,5-диаминоурацила (**II**), 4,5-диаминоурацила (**III**) и 2,4,5-триамино-6-оксипиримидина (**IV**). Для получения **I** лучше всего использовать модификацию метода Траубе (Traube W., Ber., 1900, **33**, 3094); 40 *г* 1,3-диметил-4-амино-5-нитрозоурацила в 40 *мл* воды нагревают до кипения с 200 *мл* р-ра $(NH_4)_2S$ ($d^{15°}$ 0,945), добавляют 40 *мл* воды, кипятят, горячий р-р фильтруют, выход **I** 80—84%. **II** с выходом 76,5% получают при пропускании H_2S через суспензию НС в 30%-ном NH_4OH. **III** удобнее всего получать восстановлением НС посредством Zn + H_2SO_4; восстановление НС посредством $(NH_4)_2S$ дает **III** с выходом 53,5%; **IV** с выходом 71% получают при каталитич. восстановлении НС над скелетным Ni. Т. А.

64967. О нитровании N-оксифеназина. Маффеи, Беттинетти (Sulla nitrazione della N-ossifenazina. Maffei Silvio, Bettinetti Gian Franco), Ann. chimica, 1955, **45**, № 11, 1031—1034 (итал.)

При нитровании 2.45 *г* N-оксифеназина (**I**) в 45 *мл* 100%-ной H_2SO_4 посредством 1,12 *мл* HNO_3 (*d* 1,48) при 0° (8 час.) образуется 1,7 *г* мононитро-N-оксифеназина, т. пл. 204,5° (из сп.), возгонка которого приводит к 2-нитрофеназину, т. пл. 226° (из CH_3COOH). Нитрование **I** в 100%-ной H_2SO_4 посредством HNO_3 (*d* 1,48) при 90—95° (1 час) (Wohl, Ber., 1903, **36**, 4142) приводит к динитро-N-оксифеназину (**II**), т. пл. 269,5° (из ацетона), в маточном р-ре даже хроматографич. путем не обнаружено других изомерных соединений. На этом основании заключено, что динитро-N-оксифеназин Воля (см. ссылку выше) с т.пл. 240° является не изомером, а неочищ. **II**. Возгонка **II** приводит к 2,8-динитрофеназину, т. пл. 232° (из сп.). При восстановлении 0,6 *г* **II** (конц. HCl, $SnCl_2$, 90°, 10 час.) образуются 0,15 *г* 2,8-диаминофеназина, т. пл. 293° (из водн. NH_3). Л. Я.

64968. Исследование птеридинов. Часть VII. Щелочной и кислотный распад 4-, 6- и 7-оксиптеридинов. Алберт (Pteridine studies. Part VII. The degradation of 4-, 6-, and 7-hydroxypteridine by acid and alkali. Albert Adrien), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2690—2699 (англ.)

На основании сравнительных данных УФ- и ИК-спектров с помощью хроматографии на бумаге и электрофореза установлено, что при кислотном гидролизе (КГ) 4-оксиптеридина (**I**) получается смесь 2-аминопиразинкарбоновой-3 к-ты (**II**), ее амида (**III**) и 2-аминопиразина. Щел. гидролиз (ЩГ) **I** приводит лишь к **II** и **III**. 7-оксиптеридин (**IV**) при ЩГ дает 4,5-диаминопиримидин (**V**). При КГ **IV** изомеризуется в 6-оксиптеридин (**VI**), очевидно, за счет промежуточного образования **V** и глиоксиловой к-ты. **VI** при pH 6—10 дает **V**, при pH > 10 **VI** превращается в смесь 6,7-диоксиптеридина (**VII**) и 7,8-дигидро-6-оксиптеридина (**VIII**). В определенных условиях ЩГ **VI** приводит к диптеридилу, названному автором в-вом Р, образовавшемуся, очевидно, при взаимодействии **VI** и промежуточного **VIII**. Из **VI** и NH_2OH образуется 7-амино-6-оксиптеридин (**IX**), который при ЩГ или КГ легко превращается в **VI**. При ЩГ **VIII** образуется 5-амино-4-карбоксиметиламинопиримидин (**X**), циклизующийся к-той в исходный **VIII**. При кипячении **IV** в 2 н. N_2CO_3 помимо **VII** и в-ва Р образуется в-во О, также диптеридил, так как оно может быть получено из **VI** и **VIII**. Вероятно, Н от $C_{(7)}$ **VIII** присоединяется к двойной связи ($C_{(7)} = C_{(8)}$) **VI** с образованием 7,8,7′,8′-тетрагидро-6,6′-диокси-7,7′-диптеридила, который теряет 2 атома Н, превращаясь в в-во О. При действии NH_3 на **VI** образуется в-во N, очевидно, диптеридиламин. Гидролиз **I** проводят при кипячении его 2 часа с 3 молями 1 н. H_2SO_4 или 2 молями 1 н. NaOH. Аналогично проводят ЩГ **IV**. При КГ (37°, 5 дней) 1 *г* **IV** 15 *мл* 2 н. H_2SO_4 при pH 5,5 выделяют 0,93 *г* **VI**. Аналогично при обработке 11 *г* **V** и 20 *г* $HO_2CCH(OH)(OC_2H_5)$ 180 *мл* 2 н. H_2SO_4 получают моногидрат **VI**, выход 85%. 0,015 моля **VI** в 30 *мл* 1 н. NaOH оставляют на 5 дней, нагревают до 50° и при pH 2 после выдержки (20°, 1 час) получают 1,1 *г* **VII**; из фильтрата при pH 8,5 (прибавление 0,5 *г* $(HOH_2C)_3CNH_2$ и 12 *мл* 1 н. NaOH) выделяют 0,88 *г* **VIII**, кристаллизующегося из 1 н. NaOH в виде Na-соли; из щел. фильтрата при pH 5 и 100° выделяют дихлоргидрат Р (дигидрат из 1 н. HCl). 0,9 *г* **V** и 1,9 *г* HOH_2CCOOH нагревают (100°, 6 час.) с 3 *мл* воды, прибавляют при 100° 2 *мл* фосфатного буфера и 2 н. Na_2CO_3 до pH 7,5, упаривают, остаток экстрагируют спиртом и после вымораживания исходного **V** из упаренного до 3 *мл* экстракта получают 0,1 *г* 4-амино-5-оксиацетамидопиримидина (разл. ~150°) с циклизацией в 8-оксиметилпурин (**XI**). Из 13 *г* $HOH_2CCO_2C_2H_5$ и 3,3 *г* **V** при нагревании (140°, 2 часа) получают **XI**, выход 60%, т. пл. 262° (из воды). Смесь 0,84 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 1 *г* **VI** и 1,3 *г* Na_2CO_3 в 50 *мл* воды кипятят 30 мин., отсасывают при 100° в-во О из фильтрата, аналогично, при pH 5,5 получают **IX**, выход 65%, после переосаждения из 1 н. NaOH делается коричневым при ~315°, без плавления. **IX** при кипячении с 2 молями 1 н. Na_2CO_3 (1 час.), 1 н. NaOH (10 мин.) либо с 1 н. HC. (5 мин.) дает **VII**. После кипячения (15 мин.) 0,01 моля **VI** с 20 *мл* 1 н. NaOH, pH 9, получают в-во Р; из фильтрата при pH 4 выделяют 0,5 *г* **VII**. 0,9 *г* **VII** кипятят 90 мин. с 12 *мл* 1 н. NaOH, охлаждают, отсасывают Na-соль **VIII**, из фильтрата при pH 5 получают **X**, выход 75%, не плавится до 300° (из воды). Гидролиз (20°, 6 час.) **X** 0,1 н. HCl приводит к **VIII**, выход 95%. Смесь 0,34 *г* **VI**, 0,3 *г* **VIII** и 80 *мл* 0,1 н. NaOH оставляют на 2 дня при 20°, кипятят, при pH 5 и при 100° отсасывают 0,15 *г* в-ва Р. 0,5 *г* **VI** кипятят (4 часа) с 15 *мл* 2 н. Na_2CO_3 (pH 10,5)

$(R)_2NH$ в-во N; в-во P

где R = 6-окси-7,8-дигидроптеридил-7

XUM

после отделения 0,06 *г* в-ва O и 0,11 *г* в-ва P из фильтрата при pH 2 выделяют 0,08 *г* **VII**, затем при pH 5,5 0,16 *г* исходного **VI**. 0,82 *г* **VI** растворяют при 35° в 40 *мл* 2 н. NH_4OH, выдерживают (20°, ~1 день), кипятят 5 мин. и при т-ре кипения отсасывают 0,32 *г* в-ва N, делается коричневым при 270°, без плавления. 0,08 *г* **VI**, 4 *мл* 2 н. NH_4OH, 0,33 *г* $K_3[Fe(CN)_6]$ выдерживают 2 дня при 20°, фильтруют, осадок растворяют в 1 н. NaOH и получают дигидрат Na-соли **IX**, выход 55%. После кипячения (10 мин.) 1 *г* **VI** в 60 *мл* 0,5 н. NH_4HS при т-ре кипения отсасывают 0,5 *г* в-ва O; из фильтрата выделяют еще 0,2 *г* **IX** и при pH 5 0,2 *г* в-ва, которое при обработке 1 н. KOH дает ди-K-соль (**XII**) (после сушки при 120° по анализу $C_{12}H_6O_2N_8K_2$); **XII** суспендируют в воде, после прибавления H_3PO_4 (pH 7) кипятят 5 мин. и при 100° отсасывают красновато-оранжевые кристаллы в-ва O. Сняты УФ-спектры в-в N, O, P, **IX**, **X**, **XI** в воде, к-те и щелочи. Часть VI см. РЖХим, 1956, 46029. Р. Г.

64969. Реакции конденсации и замещения в ядро анионами у некоторых гомологов хиноксалина с конденсированными кольцами. Брэдли, Пекстон (Self-union reactions and nuclear substitution by anions in some ring homologues of quinoxaline. Bradley William, Pexton Frank W.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4436—4439 (англ.)

Исследование р-ции замещения H в ароматич. соединениях, содержащих CO-группы, на оксигруппу, алкил и замещ. аминогруппу (РЖХим, 1956, 58028), распространено авторами на —C=N-соединения, содержащие хиноксалиновое ядро. Аценафто-[1,2-в]-хиноксалин (**I**) при нагревании с KOH и CH_3COOK (235—245°, ~100 мин.) образует 3-оксипроизводное (**II**) лишь в небольшом кол-ве, ацеантра[1,2-в]-хиноксалин (**III**) совсем не образует оксипроизводного. В обоих случаях идет р-ция конденсации с образованием производных перилена: ди-(циклопента-(в)-хиноксалино) [1, 2, 3-cd, 1′, 2′, 3′-*lm*]-перилена (**IV**), строение которого доказано синтезом из 3-бромаценафто-[1,2-*b*]-хиноксалина (**V**) (нагреванием 3 *г* **V** с 30 *г* KOH и 4 *г* CH_3COONa 1 час при 235—240°, **IV** кристаллизуют из трихлорбензила и сублимируют при 450°/0,4 *мм*), и его дибензопроизводного (**VI**), который получен также из 0,9 *г* 5-бромацеантра-[1,2,-*b*]-хиноксалина (**VII**) нагреванием с 10 *г* KOH и 10 *мл* спирта 2 часа при 125°, выход **VI** 0,07 *г* (из трихлорбензола). 7,5 *г* **III** нагревают с 80 *г* KOH и 8 *г* безводн. CH_3COONa при 235—240° 1,5 часа, выливают в воду, продувают воздухом, осадок экстрагируют лед. CH_3COOH, получают 4,7 *г* **VI**, т. пл. >450° (из трихлорбензола), сублимируется при 450°/0,4 *мм*. **V** получен из 3-бромаценафтахинона и *о*-фенилендиамина, т. пл. 276—277°. 2 *г* **V**, 10 *г* KOH и 75 *мл* $C_5H_{11}OH$ нагревают 14,5 часа при 150—160°, получают 0,95 *г* **I**, т. пл. 237—238°, и из маточного р-ра перегонкой с паром 0,05 *г* **II**, т. пл. 256—260° (разл.). Из 1 *г* **V** и 12 *г* пиперидина (кипячение 19 час.) получают 1,05 *г* 3-пиперидиноаценафто-[1,2-*b*]-хиноксалина, т. пл. 159° (из сп.). 2,2 *г* N-бромсукцинимида кипятят 4 часа с 2 *г* **III** в сухом CCl_4, осадок экстрагируют кипящей лед. CH_3COOH, в остатке 1 *г* **VII**, т. пл. 283° (из C_6H_5Cl). **VII** получен также из **I** и Br_2 в $C_6H_5NO_2$ (кипячение ~90 мин.). Приведены данные УФ-спектров **I**, **II**, **IV**—**VII**. Н. В.

64970. Получение этиленимина и триэтиленмеламина. Уистрак, Кайзер, Шефер (Preparation of ethylenimine and triethylenemelamine. Wystrach V. P., Kaiser Donald W., Schaefer Fred C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5915—5918 (англ.)

Показано, что конденсация этиленимина (**I**) с хлористым циануром (**II**), приводящая к получению триэтиленмеламина (**III**), может быть осуществлена в водн. среде. Изучены условия образования **I** (очень токсичен!) из 2-аминоэтилсерной к-ты (**IV**), хлоргидрата 2-хлорэтиленамина (**V**) и бромгидрата 2-бромэтиламина (**VI**) при действии NaOH и приведено описание способов получения **V** и **VI**. В р-р 1 *кг* $NH_2CH_2CH_2OH$ (**VII**) в 7,5 *л* абс. спирта пропускают при 25—30° HCl (газ) до кислой р-ции (метилоранж); выход хлоргидрата **VII** 85—90%. К смеси 12 молей последнего с 1900 *мл* толуола прибавляют за 1 час (при 20—35°) 13 молей $SOCl_2$, нагревают за 45 мин. до 75—80°, выдерживают при этой т-ре 5 час. и отгоняют ~250 *мл* жидкости; выход **V** 97%, т. пл. 120—130 (неочищ.). Нагревают смесь 5 *кг* 40%-ной HBr и 500 *г* **VII**, отгоняют 1,1 *л* постояннокипящей HBr и к остатку прибавляют 1650 *мл* ацетона; выход **VI** 69%, т. пл. 170—173 . Найдено, что при взаимодействии **IV**, **V** и **VI** с NaOH почти колич. превращение их в **I** происходит: для **IV** — через 2,5 часа (при 100°), для **V** — через 50 мин. (при 50°), для **VI** — через 50 мин. (при 33°). **I** может быть выделен из реакционной смеси перегонкой при уменьшении давления (т. кип. 30—35°); описан способ получения безводн. **I**, выход 73%, т. кип. 56—57°. Для синтеза **III** смесь 1,92 моля KOH, 0,96 моля K_2CO_3, 600 *мл* воды и 0,96 моля **V** нагревают 1 час при 50°, охлаждают до ~20°; фильтруют, прибавляют за 30 мин. при 2° к суспензии 0,3 моля **II** в 500 *мл* холодной (0—5°) воды, размешивают 1 час при 5° и извлекают $CHCl_3$; выход **III** 86%; в качестве побочного продукта образуется 2,4-*бис*-(1-азиридинил)-6-хлор-*s*-триазин, т. пл. 139° (разл., из CCl_4). Описаны два других аналогичных способа, дающих высокий выход **III** (98 и 88%), основанных на применении безводн. **I**. Приведены данные об устойчивости **III** и об его растворимости в воде и органич. р-рителях. А. Т.

64971. Реакции металлорганических соединений с азлактонами. Гомпер, Руф (Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Azlactonen. Gompper Rudolf, Ruf Josef), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 21, 653—654 (нем.)

При взаимодействии ненасыщ. азлактонов (**I**) с ArMgX в молярном соотношении 1 : 1 с хорошим выходом образуются ненасыщ. α-ациламинокетоны RCH= =C(NHCOR′)COAr. Алифатич. магнийорганич. соединения присоединяются к **I** в положение 1,4, образуя с хорошим выходом насыщ. азлактоны. 2 *экв* R″MgX при взаимодействии с **I** образуют соединение типа RR″CHCH(NHCOR′)COR″. Бутиллитий присоединяется к **I**, образуя, повидимому, соединение типа $C_4H_9CHRC = C(C_4H_9)OC(R')N$. З. К.

64972. Образование, состав и свойства некоторых производных 2,4-двузамещенных 5-аминоксазолов. Сообщение I. Образование оксазолового цикла при взаимодействии бензальдегида, бензолсульфамида и цианистого калия. Лихтенбергер, Флери (Formation, constitution et propriétés de quelques dérivés d'amino-5oxazoles-2,4 disubstitués. I-er Memoire: Formation d'un cycle oxazolique a partir de benzaldèhyde, benzènesulfonamide et cyanure de potassium. Lichtenberger Jean, Fleury Jean-Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1320—1326 (франц.)

При нагревании смеси бензальдегида (**I**), бензолсульфамида (**II**) и KCN образуется 2,4-дифенил-5-бензилиденаминоксазол (**III**). Строение **III** подтверждено его синтезом и изучением продуктов гидролиза и гидрирования **III**. Гидролиз протекает по схеме: **III** → 2,4-

дифенил-5-аминоксазол (**IV**) → амид α-фенилгиппуровой к-ты → α-фенилгиппуровая к-та (**V**). При частичном гидрировании **III** получают 2,4-дифенил-5-бензиламиноксазол, гидролиз которого дает α-фенил-α-аминоуксусную к-ту (**VI**), бензойную к-ту (**VII**) и бензиламин. При полном гидрировании **III** получают маслянистую жидкость (**VIII**). Полученный из **VIII** пикрат при обработке NaOH дает 2,4-дифенил-5-бензиламиноксазолидин (**IX**). **IX** может быть получен и при действии NaOH на хлоргидрат основания $C_{22}H_{24}O_2N_2$, образующегося при обработке **VIII** конц. HCl. Ацетилированием **IX** получают 3-ацетил-**IX**. Предположено, что при синтезе **III** из **I**, **II** и KCN вначале образуется **VII**, бензосульфонат калия и $NH_4CH \cdot NH_4CN$ дает с **I** нитрил **VI**, образующий с **VII** нитрил **V**; последний циклизуется в **IV**, который с **I** дает **III**. 1 моль **I**, 1/3 моля **II** и 1/4 моля KCN нагревают при 135° в токе N_2 8 час. (выделение HCN!), охлаждают до 60°, добавляют 100 *мл* CH_3OH, выдерживают в течение ночи при ~20°, фильтруют и осадок извлекают 150 *мл* CH_3OH; получают **III**; выход 9%, т. пл. 157,5—158,5° (из сп.). Если соотношение **I**, **II** и KCN равно 1 : 0,25 : 0,5, выход **III** повышается до 22%. **III** не образуется совсем, если кол-во KCN в молях равно или превышает кол-во **II**; при уменьшении кол-ва KCN до 0,1 моля, выход **III** снижается до 1,8%. Н. Г.

64973. **О синтезе и деградации некоторых производных тетрагидро-1,3-оксазинов.** **Гюрне, Урбанский** (On the synthesis and degradation of some derivatives of tetrahydro-1,3-oxazine. Gürne D., Urbanski T.), Bull. Acad. polon. Sci., Cl. III, 1955, **3**, № 3, 175—178 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 29037.

64974. **О конденсации галоидаценафтенхинонов с индоксилом.** **Каришин А. П., Кустол Д. М.**, Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 2, 229—231

Установлено, что при взаимодействии моно- и дигалоидаценафтенхинонов с индоксилом в кипящей CH_3COOH образуются красители, производные 2-индол-2'-аценафтениндиго (**I**) с галоидом в 5' или в 6' положении. К кипящему р-ру 5 *г* 4-хлораценафтенхинона в 250 *мл* лед. CH_3COOH приливают 10%-ный р-р 30,8 *г* индоксилового плава (**II**) в 75 *мл* 50%-ной CH_3COOH, кипятят 2—3 мин. и получают 6,55 *г* кристаллов темнокрасного цвета, выход 86%, т. пл. 309—311°. Для разделения изомеров краситель обрабатывают 150 *мл* кипящего C_6H_5Cl и отфильтровывают нерастворим. изомер с т. пл. 359—360° (выход 48%), из фильтрата получают второй изомер с т. пл. 297—298° (выход 38%). Аналогично получены два изомера красителя из р-ра 5 *г* 4-бромаценафтенхинона в 150 *мл* лед. CH_3COOH и р-ра 25,5 *г* **II** в 65 *мл* 50%-ной CH_3COOH, выход 85%, кристаллы темнокрасного цвета с т. пл. 328—331°, при разделении получают изомер с т. пл. 366—367° (из $C_6H_5NO_2$), выход 53%, и изомер с т. пл. 306—307° (выход 32%). Из р-ра 5 *г* 4,5-дихлораценафтенхинона в 1 *л* CH_3COOH и 26,5 *г* **II** в 70 *мл* 50%-ной CH_3COOH аналогично получают краситель с т. пл. 368—369°, выход 79,5%. Из р-ра 5 *г* 4,5-дибромаценафтенхинона в 250 *мл* CH_3COOH и 19,6 *г* **II** в 50 *мл* CH_3COOH получают краситель с т. пл. 343—344°, выход 77%. Из р-ра 5 *г* 4-бром-5-хлораценафтенхинона в 1500 *мл* CH_3COOH и 22,5 *г* **II** в 60 *мл* 50%-ной CH_3COOH получают краситель с т. пл. 367—368°, выход 83%. Все красители красят шелк, шерсть и хлопчатобумажные ткани. А. К.

64975. **Оптически активный 2-фенил-3,4-диметилморфолин.** **Отто** (Optisch aktives 2-Phenyl-3,4-dimethyl-morpholin. Otto Walter G.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 5, 181—182 (нем.)

Исходя из *l*-эфедрина (**I**), с хорошим выходом получен *d*-2-фенил-3,4-диметилморфолин (**II**). Обработкой окисью этилена ~20° или $Cl(CH_2)_2OH$ при 130—140° в толуоле **I** переводят в *l*-оксиэтилэфедрин, из которого действием конц. H_2SO_4 при ~20° получен **II**, т. кип. 122—124°/8 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 191°, $[\alpha]^{20}_D$ (хлоргидрата) + 35,7°. Причина перемены знака вращения в **II** неясна. Как фармакологич. препарат **II** менее токсичен по сравнению со своим норпроизводным (рацематом) и обладает лучшими терапевтич. свойствами; не повышает кровяное давление (в тройной терапевтич. дозе) и не влияет на пульс. А. Т.

64976. **Исследования синтетических веществ, блокирующих двигательные нервы. Часть IV. Синтез некоторых дигалоидных *бис*-алкил-ониевых, -пиперидиниевых и -морфолиниевых солей.** **Кханна, Дхар** (Studies in synthetic neuromuscular blocking agents: Part IV. Synthesis of some bic alkyl'onium, piperidinium and morpholinium dihalides. Khanna N. M., Dhar M. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B — C) **14**, № 5, B214—B219 (англ.)

В продолжение предыдущих работ по синтезу *бис*-ониевых соединений, обладающих курареподобной активностью (РЖХим, 1954, 46317), описано получение 1,2-*бис*-(β-ди-*н*-пропиламиноэтокси)-этана (**I**), 1,2-*бис*-(β-ди-*н*-бутиламиноэтокси)-этана (**II**), ω, ω'-диморфолилдитолила (**III**), ω, ω'-дипиперидилдитолила (**IV**), ω, ω'-*бис*-(ди-*н*-пропиламино)-дитолила (**V**), ω,ω'-*бис*-(диметиламино)-дитолила (**VI**), ω, ω'-*бис*-(диметиламинометил)-дибензила (**VII**), ω, ω'-*бис*-(диэтиламинометил)-дибензила (**VIII**) ω, ω'-ди-(пиперидил)-диметилдибензила (**IX**), ω, ω'-ди-(морфолил)-диметилдибензила (**X**), 4,4'-ди-(пиперидил)-дибутилового эфира (**XI**), 4,4'-*бис*-(диметиламино)-дибутилового эфира (**XII**), 4,4'-*бис*-(диэтиламино)-дибутилового эфира (**XIII**) и 4,4'-*бис*-(ди-*н*-пропиламино)-дибутилового эфира (**XIV**). При взаимодействии соединений **I** — **XIV** с галоидалкилами в C_6H_6 или толуоле образуются соответствующие четвертичные аммониевые соли; фармаколог. испытания показали, что *бис*-пиперидиниевые соли являются более активными чем соответствующие *бис*-морфолиниевые производные. Сильной курареподобной активностью обладают дииодпропилат **VII**, дииодбутилат **VII** и дииодметилат **XII**. Смесь 17 *г* ди-*н*-пропиламина, 17,5 *г* 1,2-*бис*-(β-бромэтокси)-этана (**XV**) и 60 *мл* C_6H_6 кипятят 14 час., осадок растворяют в 3%-ной HCl, подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH и экстрагируют эфиром **I**, выход 13,2 *г*. т. кип. 165—170°/*мм*. Из 10 *г* ди-*н*-бутиламина и 10 *г* **XV** в 35 *мл* C_6H_6, при нагревании (16 час.) получают **II**, выделенный в виде дихлоргидрата, т. пл. 2.4°; из дихлоргидрата получают **II**, т. кип. 180—188°/3 *мм*. При кипячении **II** с галоидалкилами в C_6H_6 и при нагревании в трубке (100°, 12—14 час.) четвертичной соли не получено. 5 *г* ω, ω'-дибромдитолила (**XVI**), 3,5 *г* морфолина и 20 *мл* C_6H_6 кипятят 16 час. и получают **III**, выход 4,1 *г*, т. пл. 121—122°, т. кип. 252—260°/4 *мм*. Из 4 *г* **XVI** и 3 *г* пиперидина в 15 *мл* C_6H_6 получен **IV**, т. кип. 195—198/2 *мм*. Аналогично синтезируют **V**, т. кип. 190—198°/4 *мм*. Нагреванием 4 *г* **XVI** и 10 *мл* 33%-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$ в трубке (100°, 16 час.) получают **VI**, выход 3,14 *г*, т. кип. 160—165°/4 *мм*. При нагревании ω, ω'-дихлордиметилдибензила и $(CH_3)_2NH$ в C_6H_6 в трубке (24 часа) образуется **VII**, выход 90%, т. кип. 196—201°/4 *мм*. Аналогично синтезированы: **VIII**, выход 75%, т. кип. 222—225°/4,5 *мм*; **IX**, выход 65%, т. кип. 260—265°/4 *мм*, т. пл. 91°; **X**, выход 70%, т. пл. 113—114°. 12 *г* 4,4'-дихлордибутилового эфира (**XVII**), 14 *г* пиперидина и 40 *мл* C_6H_6 кипятят 36 час.; выход **XI** 9 *г*, т. кип. 185—190°/5 *мм*.

ХИМ

25 *г* 4,4′-дииоддибутилового эфира и 25 *г* 33%-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$ встряхивают 3 часа, экстрагируют C_6H_6 и выделяют **XII**, выход 88%, т. кип. 119—120°/5 *мм*. 8 *г* **XVII**, 7 *г* $(C_2H_5)_2NH$ и 25 *мл* C_6H_6 нагревают в трубке (100°, 48 час.), выход **XIII** 2 *г*, т. кип. 142—148°/4 *мм*, аналогично получают **XIV**, выход 70%, т. кип. 170—177°/3 *мм*. При обработке полученных третичных аминов CH_3J (20°) и при нагревании их с галоидалкилами в C_6H_6 или толуоле (12—72 часа, 100—120°) получены четвертичные соли (указаны исходный амин и т. пл. соответствующей соли — дииодметилата, дииодэтилата, дииод-*н*-пропилата, дииод-*н*-бутилата, дибромбензилата): **I**, 135—136°, 156—157°, 175—176°, —, масло; **III**, 235°, —, —, —, масло; **IV**, —, 193°, — (гигроскопич.), 160°, 191°; **V**, 168°, —, —, 239°, 121°; **VI**, 268°, 232°, —, 188°, 252°; **VII**, 259°, 234°, 224—225°, 220°, 203°; **VIII**, 221—222°, 212°, —, —, — (гигроскопич.); **IX**, 255°, >185° (разл.), —, 201°, 195°; **X**, 232°, —, —, — 147°; **XI**, 183° (разл.), 262, 243—244°, 195°, 194°; **XII**, 144°, — (гигроскопич.), 167°, 171°, 180°; **XIII**, 219°, —, —, —, —; **XIV**, 196—197°, 210°, 221°, 224—225°, 159°. Получены также дибром-*н*-амилат **VII**, гигроскопич. и дибром-*н*-амилат **XI**, масло. Части II и III см. РЖХимБХ, 1956, 16925. М. Б.

64977. Синтез 3-арил- и 2,3-диарилтиазолидинов. Юрьев Ю. К., Герман Л. С., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 550—553

Синтезированы 3-арил- и 2,3-диарилтиазолидины р-цией $RNHCH_2CH_2SH$ (**I**) с CH_2O и C_6H_5CHO соответственно. При взаимодействии **I** ($R = C_6H_5$) (**Ia**) с CH_2O, кроме 3-фенилтиазолидина (**II**), в качестве побочного продукта получают 4,4′-ди-(3-тиазолидил)-дифенилметан (**III**). Показано, что конденсация **II** с CH_2O приводит к **III**. Смесь 0,052 моля **Ia**, 25 *мл* 30%-ного формалина (**IV**) (0,25 моля) и 0,01 моля $NaHCO_3$ встряхивают до прекращения образования осадка, выход **II** 98%, т. пл. 31—31,5° (из 80%-ного сп.). При проведении р-ции без $NaHCO_3$ получают **II**, выход 51%, и **III**, выход 9%, т. пл. 134—137° (разл.). К р-ру 0,03 моля **II** в 50 *мл* спирта за 30 мин. прибавляют 20 *мл* **IV**, затем 1,5 *мл* конц. HCl, нагревают (~100°, 4 часа) и нейтрализуют $NaHCO_3$. выход **III** 79%, Смесь 0,025 моля **I** (R = *п*-толил) и 20 *мл* **IV** встряхивают 15 мин., выход 3 *п*-толилтиазолидина 97%, т. пл. 79—80° (из 80%-ного сп.). Аналогично получают 3-*п*-анизилтиазолидин, выход 95%, т. пл. 84—85° (из 80%-ного сп.). Смесь 0,039 моля **Ia**, 15 *мл* спирта и 0,25 моля C_6H_5CHO оставляют стоять на 48 час. до исчезновения р-ции на SH-группу, добавляют 15 *мл* воды, охлаждают <0° и получают 2,3-дифенилтиазолидин, выход 69%, т. пл. 86°. В аналогичных условиях получают 2-фенил-3-(*п*-толил)-тиазолидин, выход 77%, т. пл. 86°, и 2-фенил-3-(*п*-анизил)-тиазолидин, выход 80%, т. пл. 87°. М. К.

64978. Перегруппировка 2-карбоксиметилмеркаптоимидазолидина. Ван-Аллан (The rearrangement of 2-carboxymethylmercaptoimidazolidine. VanAllan James A.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 193—196 (англ.)

В отличие от ранее опубликованных данных (Johnson, Edens, J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 2708) показано, что 2-меркаптоимидазолин (**I**) реагирует в кислой среде с $ClCH_2COOH$ с образованием хлоргидрата 3-(β-аминоэтил)-тиазолидиндиона 2,4 $\overline{COSCH_2CONR}$ (**IIa**) ($R = CH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$). Вероятно, получающаяся вначале $\overline{NHCH_2CH_2N} = CSCH_2COOH$ (**III**) замыкается в бициклич. соединение, которое расщепляет свое имидазолидиновое кольцо, переходя в **IIa**. Строение **IIa** доказано хим. р-циями с сравнением УФ-спектра со спектрами известных соединений. В согласии с ф-лой **IIa** и его триметиламмониевая соль (**IIб**) ($R = CH_2CH_2N$-$(CH_3)_3J$), в отличие от **III**, расходует при титровании 3 *экв* щелочи (приведены кривые). УФ-спектры **IIa** и тиазолидиндиона (**IIв**) (R = H) подобны и отличаются от спектров **III** и ее этилового эфира. Так же близки друг к другу УФ-спектры бензальных производных o-$CH_3OC_6H_4CH = \overline{CCON(R)COS}$ (**IVa** $R = CH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$; **IVб** R = H; **IVв** $R = CH_2CH_2NHCOCH_3$) (приведены кривые). Поглощение (CO-группы) в ИК-спектре **IIa**, **IVв** и **IIв** наблюдается в области 5,8 и 6,0 μ. 100 *г* **I** и 100 *г* $ClCH_2COOH$ в 100 *мл* воды нагревают до растворения (3 мин.) добавляют 20 *мл* конц. HCl, кипятят 3 часа, упаривают в вакууме, остаток кипятят 20 мин. с 350 *мл* спирта, получают 178 *г* **IIa**, т. пл. 227—228° (из сп.); бензоильное производное (**IIг**) ($R = CH_2CH_2$-$NHCOC_6H_5$), т. пл. 135—136° (из сп.). 4 *г* **I** и 6 *г* $ClCH_2COOH$ в 15 *мл* воды кипятят 5 мин. и получают 3,1 *г* **III**. $ClCH_2COOH$, т. пл. 134° (из воды). **III** с конц. HCl (~100°, 5 мин., отгонка в вакууме) дает хлоргидрат **III**, т. пл. 128—129° (из *изо*-C_3H_7OH). Смесь 9,8 *г* **IIa**, 10 *мл* CH_3J, 16,4 *г* CH_3COONa и 100 *мл* CH_3OH кипятят 5 час., упаривают с добавлением 100 *мл* воды, получают 11 *г* **IIб**, т. пл. 300° (разл.; из воды). 40 *г* **IIa** и 35 *мл* *о*-метоксибензальдегида (**V**) в 250 *мл* CH_3COOH кипятят 4 часа, при охлаждении выпадает **IVa**, выход 59 *г*, т. пл. 285—286° (разл.; из воды). Аналогично из **IIг** получают **IV** ($R=CH_2CH_2NHCOC_6H_5$), т. пл. 174—175° (из C_4H_9OH), которое синтезировано также из **IVa** и C_6H_5COCl в пиридине (100°, 1 час.) 40 *г* **IIa**, 35 *мл* **V**, 30 *г* CH_3COONa в 250 *мл* CH_3COOH кипятят 4 часа, отгоняют в вакууме, прибавляют воду, получают **IVв**, выход 59 *г*, т. пл. 178—179° (из ксилола или CH_3OH). Если эту р-цию проводить в пропионовой или валериановой к-тах, то получают соответственно **IV** ($R = CH_2CH_2NHCOCH_2CH_3$), т. пл. 150°, и **IV** ($R = CH_2CH_2NHCO(CH_2)_3CH_3$), т. пл. 139°. Смесь 23,4 *г* **IIв**, 27 *г* **V**, 12 *мл* пиперидина в 200 *мл* CH_3OH кипятят 4 часа, получают 8 *г* **IV** (R = H), т. пл. 235° (из ксилола). Б. Д.

64979. Некоторые реакции четвертичных солей мероцианиновых красителей, содержащих ядро 5-оксотиазолина. Джефрис (Some reactions of 5-oxothiazolinium merocyanine dyes. Jeffreys R. A.), J. Chem. Soc., 1954, Jan., 389—395 (англ.)

Конденсацией четвертичных солей 2,2-ацетанилидовинильных производных азотистых гетероциклов с 1,3-замещ. 2-тиогидантоинами в присутствии $(C_2H_5)_3N$ (**I**) получены диаметинмероцианины (**II**) ($X = NCH_3$, R и Y см. таблицу, №№ 1—11), с производными роданина — диметинмероцианины **II** (X = S, R и Y см. таблицу №№ 12, 13). Сплавлением **II** с $(CH_3)_2SO_4$ или с метиловым эфиром *п*-толуолсульфокислоты (**III**) получены четвертичные соли мероцианинов (**IV**). Аналогично приготовлены красители (**V**). Показано, что **IV** с первичными аминами образуют мероцианины (**VI**) (Kendall, Англ. пат. 487051; Brooker, пат. США 2454629). **V** ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$, $Z = CH_3SO_4^-$) с этиламином дает красители с $\lambda_{макс}$ 463 и 515 *мμ*. Первый имеет строение (**VII**) ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$), что было подтверждено синтезом аналогичного препарата (**VII**) $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$) из **V**, **I** и C_2H_5SH. Второй препарат идентичен с продуктом р-ции иодэтилата 2,2′-ацетанилидовинилбензтиазола с 1,3-диэтил-2-тиогидантоином (**VIII**) и является мероцианином **II** (Y = 3-этилбензтиазолин, $X = NC_2H_5$, $R' = C_2H_5$ (**IIa**), т. пл. 197° (из C_6H_6 + петр. эф.). Из CH_3NH_2 и **V** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $Z = CH_3SO_4^-$), также получается два продукта: мероцианин **II** (см. табл., № 4), и препарат с $\lambda_{макс}$ 462 *мμ*, соответствующий по аналитич. данным (**IXa**) и (**IXб**) ($R = CH_3$). В спирт. р-ре в присутствии **I** он циклизуется в соответствующий тиагидантоин (**X**), из этого следует, что он имеет ф-лу **IXa**. Другие краси-

тели типа **V** дают с первичными аминами аналоги **VII** и **X**. С циклогексиламином (**XI**) **V** в присутствии **I** дает **IXб** ($R = C_6H_{11}$). В некоторых случаях продуктами

II: $Y{=}CHCH{=}$(5-членный цикл: $O{=}C$, $N{-}R$, $C{=}S$, X) → **IV**: $Y{=}CHCH{=}$(цикл: $O{=}C$, $\overset{+}{N}{-}R$, $C{-}SCH_3$, Y) Z^-; **V**: $Y{=}CHCH{=}$(цикл: $O{=}C$, S, $C{-}SR'$, $\overset{+}{N}R$) Z^-; **VI**: $Y{=}CHCH{=}$(цикл: $O{=}C$, $N{-}R$, $C{=}NR'$, X)

VII: $Y{=}CHCH{=}C(COSR)RNCS_2R'$; **IXa**: $Y{=}CHCH{=}C(CONHCH_3)CH_3NCS_2C_2H_5$; **IXб**: $Y{=}CHCH{=}C(COSC_2H_5)CH_3NCSNHR$; **XII**: $Y{=}CHCH{=}C(COSR)R'NCS_2R$

р-ции **V** с первичными аминами являются только мероцианины типа **X**. С анилином и этилендиамином **V** дают мероцианины, производные 2-иминотиазолидона-5. Последние в основной среде изомеризуются в мероцианины ряда 2-тиогидантоина. 5 *г* метиламиноацетонитрила в 10 *мл* эфира при охлаждении и размешивании (в атмосфере N_2) прибавлено к 10,1 *г* *н*-гептилизотиоцианата в 10 *мл* эфира. Через 1 час выделившееся масло кипятили 1 час с 100 *мл* 2 н. HCl, выход 3-*н*-гептил-1-метил-2-тиогидантоина 10 *г*, т. кип. 190°/2 *мм*. Аналогично получены 3-этил-1-метил-2-тиогидантоин, т. пл. 67° (из лигр.), **VIII**, т. пл. 68° (из лигр.), 3-циклогексил-1-метил-2-тиогидантоин, т. пл. 156° (из *изо*-C_3H_7OH) этилен-*бис*-3-(1-метил-2-тиогидантоин), т. пл. 201° (из пиридина + сп.). Свойства мероцианинов **II** представлены в таблице $\lambda_{макс}$ красителей от 490 *мμ* до 510 *мμ* (в CH_3OH, нитробензоле или пиридине).

№	Гетероцикл, соответствующий Y	R	Т. пл., °C
1	3-Этилбензоксазолин	C_6H_5	252
2	3-Этилбензтиазолин	C_6H_5	275
3	3-Этилбензоксазолин	CH_3	256
4	3-Этилбензтиазолин	CH_3	235
5	3-Метилтиазолидин	*н*-C_7H_{15}	173
6	3-Этилбензоксазолин	*н*-C_7H_{15}	164
7	3-Этилбензтиазолин	*н*-C_7H_{15}	165
8	3-Этилбензтиазолин	C_2H_5	214
9	3-Этилбензтиазолин	*цикло*-C_6H_{11}	208
10	*Бис*-(3-этилбензтиазолин)	CH_2CH_2	305
11	*Бис*-(3-этилтиазолидин)	CH_2CH_2	>360
12	3-Этилбензоксазолин	C_6H_5	259
13	3-Этил-4-5-дифенилоксазолин	C_6H_5	249

Р-ритель для кристаллизации 1 – 4 пиридин + CH_3OH, для 5 – 7 спирт, для 8, 9, 13 C_6H_6 + петр. эфир, для 10 пиридин, для 11 нитробензол, для 12 пиридин + петр. эфир.

При обработке красителей № 12 и 13 (см. табл.) $(CH_3)_2SO_4$, а затем анилином и **I** в спирте получены **VI** (Y = 3-этилбензокзадолин, X = S, $R = R' = C_6H_5$), т. пл. 232° (из бзл.+ петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 430 *мμ*, и **VI** (Y = 4,5-дифенилглиоксалин, X = S, $R = R' = C_6H_5$), т. пл. 268° (из бзл.+петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 470 *мμ*. Эти же мероцианины приготовлены из 2-анило-3-фенилтиазолидона-4. 1 моль 4-(3′-этилиден-)2′-этилмеркаптотиазолона-5 сплавляли (130°, 30 мин.) с 1,1 моля $(CH_3)_2SO_4$, выход V ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $Z = CH_3SO_4^-$) 1,9 *г*, т. разл. 174° (из CH_3OH + эф.). Аналогично сплавлением (120—140°, 2 часа) диметинмероцианинов (1 моль) с $(CH_3)_2SO_4$ или **III** (1—1,1 моля) получены **IV** и аналоги **V**. 0,94 *г* **II** (см. табл., № 1) и 0,47 *г* **III** нагреты 2 часа при 140°; после добавления 0,26 *г* анилина, 0,35 *мл* **I** и 6 *мл* спирта р-р кипятили 10 мин., выход **VI** (Y = 3-этилбензоксазолин, $X = NCH_3$, $R = R' = C_6H_5$), 0,7 *г*, т. пл. 191° (из бзл.+ петр.эф.). Аналогично из 1,96 *г* **II** (см. табл., № 2), 0,93 *г* **III**, 0,46 *мл* 33%-ного спирт. р-ра CH_3NH_2, 0,7 *мл* **I** и 10 *мл* спирта получено 1,1 *г* **VI** (Y = 3-этиленбензтиазолин, $X = NCH_3$, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$), т. пл. 190° (из пиридина + CH_3OH). Аналогично из 1,57 *г* **II** (см. табл., № 3) получено 1,8 *г* *n*-толуолсульфоната 5-(3′-этилбезоксазолинилиден-2′-этилиден)-дигидро-1,3-диметил-2-метиламино-4-оксоглиоксалина, т. пл. 211° из сп. + эф.). При обработке его водн. Na_2CO_3 образуется неустойчивое основание с $\lambda_{макс}$ 433 *мμ*. Четвертичную соль из 3,3 *г* 4-(3-этилбензоксазолинилиден-2-этилиден)-2-этилмеркаптотиазолона-5 и 1,9 *г* $(CH_3)_2SO_4$ кипятили 2 часа с 1,4 *мл* **I** и 30 *мл* C_2H_5SH, р-ритель отогнали добавили немного спирта и получили 2,7 *г* бензоксазольного аналога **VII** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$), т. пл. 159, (из этилацетата + петр. эф.). 2,37 *г* **V** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $Z = CH_3SO_4^-$), 0,7 *мл* **I** и 15 *мл* C_2H_5SH кипятили 2 часа, получили 0,8 *г* **VII** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$), т. пл. 142° (из этилацетата + петр. эф.). Это же в-во выделено из маточного р-ра при получении трехядерного красителя, содержащего ядра бензтиазола, 3-метилтиазолидона-5 и тиазолидона-4. 1,85 *г* **V** ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$, $Z = CH_3SO_4^-$) кипятили 15 мин. с 0,45 *мл* 33%-ного спирт. р-ра $C_2H_5NH_2$, 0,5 *мл* **I** и 10 *мл* спирта; после охлаждения отфильтрован **IIa**. Из маточного р-ра выделен **VII** ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$), т. пл. 152° (из лигр.). 4,74 *г* **V** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $Z = CH_3SO_4^-$) и 1 *г* **XI** кипятили 10 мин. с 1,4 *мл* **I** и 15 *мл* спирта; осаждением водой и извлечением лигроином выделен **IXб** ($R = C_6H_{11}$), т. пл. 198° (из бзл.+ петр. эф.). 4,74 *г* **V** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $Z = CH_3SO_4^-$), 1 *мл* 33%-ного спирт. р-ра CH_3NH_2, 1,4 *мл* **I** и 15 *мл* спирта кипятили 10 мин.; после охлаждения отфильтрован **II** (см. табл., № 4). Из маточного р-ра получен **IXa**, т. разл. 184° (из этилацетата + петр. эф.). Р-р красителя в CH_3OH устойчив только в темноте или в присутствии CH_3COOH. На свету или в присутствии **I** препарат циклизуется в **II** (см. табл., № 4). Из соединений типа **V** и первичных аминов получены мероцианины № 5, 6, 7, 8 (см. табл.), а также **II** (Y = 3-этилбензоксазолин, $X = NCH_3$, $R = н\text{-}C_{12}H_{25}$), т. пл. 108° (из сп.), и **II** (Y = 3-этилбензоксазолин, $X = NCH_3$, $R = н\text{-}C_{18}H_{37}$), т. пл. 128° (из сп.). Кипячением (20 мин.) 2,37 *г* **V** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $Z = CH_3SO_4^-$) с 0,47 *г* анилина, 0,7 *мл* **I** и 10 *мл* спирта получен 2-анило-4-(3′-этилбензтиазолинилиден-2′-этилиден)-3-метилтиазолиден-5, т. пл. 244° (из бзл.+ петр. эф.). При нагревании (100°, 1 час) 0,2 *г* этого препарата с 10 *мл* пиридина и 5 *мл* 2 н. Na_2CO_3 получено 0,15 *г* **II** (см. табл., № 2). Продукт, полученный при нагревании (130°, 30 мин.) 1,43 *г* 4-(3′-этилтиазолидинилиден-2′-этилиден)-3-метилтиазолидона-5 и 0,93 *г* **III**, растворили в 10 *мл* спирта и кипятили (20 мин.) с 0,15 *г* этилендиамина и 0,7 *мл* **I**, получен этилен-*бис*-2-имино-4-(3′-этилтиазолидинилиден-2′-этилиден)-3-метилтиазолидон-5, т. пл. 244° (из пиридина). Нагреванием (100°, 1 час) 0,2 *г* этого препарата с 20 *мл* пиридина и 10 *мл* 2 н. Na_2CO_3 получен **II** (см. табл., № 11). Кипячением (15 мин.) 2,37 *г* **V** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $Z = CH_3SO_4^-$ с 0,7 *мл* в 15 *мл* спирта получен 4-(3′-этилбензтиазолинилиден-2′-этилиден)-3-метилтиазолидиндион-2,5, призмы, т. пл. 208° (из CH_3OH). Из мероцианинов и первичных аминов получены продукты, общей ф-лы (**XII**) (последовательно указаны значения Y, R, R′, т. пл. в °C, р-ритель): 3-этилтиазолидин, CH_3, C_2H_5, 143, спирт; 3-метилтиазолидин, CH_3, циклогексил, 198, спирт; 3-метилтиазолидин, C_2H_5, C_2H_5, 202, спирт; 3-этилбензтиазолин, CH_3, CH_3, 160, спирт; 1-этил-1,4-дигидрохинолин, CH_3, CH_3, 195, C_6H_6-петр. эфир. Приведены значения $\lambda_{ма}$ указанных красителей. Ф. Б.

64980. Термическое и фотохимическое окисление воздухом фентиазина. Браун, Кол, Кроуэлл

(The therml and protochemical air oxidation of phenothiazine. Brown Gordon P., Cole James W., Jr, Crowell Thomas I.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 12, 1772—1776 (англ.)

При окислении фентиазина (**I**) и 10-метилфентиазина (**II**) в ди-2-этилгексиловом эфире себациновой к-ты (**III**) воздухом при 200° образуются фентиазон-3 (**IV**) и 10-метилфентиазин-5-оксид (**V**); фентиазин-5-оксид (**IV**) не выделен. **VI** и **IV** получены при фотохим. окислении; обнаружены спектры некоторых радикалов в р-ре $CHCl_3$. 5 *г* **I** в 100 *мл* **III** нагревают при 200° 1 час, пропускают воздух со скоростью 5 *л/час* 12 час., фильтрат промывают изооктаном, отгоняют изооктан, экстрагируют водой 12 дней, водн. экстракты экстрагируют эфиром, получают 35 *мг* в-ва растворяют в C_6H_6-петр. эфире (1 : 1), хроматографируют, выделяют **IV**, выход 15 *мг*, т. пл. 160—161°. Аналогично получают **IV** из **IV** и **V** из **II**, т. пл. 190,5—191,5°. Приведены кривые изменения спектров в зависимости от времени облучения **I** в $CHCl_3$. Из образцов, содержащих 10 *г/л* **I** в $CHCl_3$, получают зеленое в-во, т. пл. 250° (разл.). При освещении р-ров **I** в CCl_4 получают зеленое в-во, т. пл. 166—167°. 2 *г* **I** в 200 *мл* спирта освещают и пропускают воздух, получают **VI**, выход 0,3 *г*, т. пл. 255° (разл.). Ю. Р.

64981. Реакция ртутноорганических оснований с непредельными соединениями. Луценко И. Ф., Юркова Е. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 27—31

Изучалась р-ция присоединения C_6H_5HgOH (**I**) и *п*-$CH_3C_6H_4HgOH$ (**II**) по кратной связи непредельных соединений. **I** и **II** ни на холоду, ни при нагревании не присоединяются к гексену-1, гептену-1, циклогексену, стиролу, 1,1-дифенилэтилену. **I** на холоду в метанольном р-ре присоединяется по двойной связи к винилэтиловому (**III**), винилбутиловому (**IV**) и винилизопропиловому эфирам, образуя смешанный ацеталь арилмеркурацетальдегида; последний в результате легко идущего диспропорционирования дает с почти колич. выходом дифенилртуть (**V**) и меркурбисацетальдегид (**VI**) (выход 66—75%, т. пл. 92—93°), выделяемый после гидролиза смешанных ацеталей $Hg\left(CH_2CH{<}{}^{RO}_{OCH_3}\right)_2$ (**VII**), При взаимодействии **I** с α-метилвиниловым эфиром получены **V** (с колич. выходом) и диацетонилртуть (выход 45%, т. пл. 67—68°). Из **I** и диэтилацеталя кетена образуются **V** (выход 88%) и (после обработки реакционной смеси спирт. р-ром $HgCl_2$) хлормеркурэтилацетат с т. пл. 64—66°. **II** в тех же условиях присоединяется к **III** и **IV** с образованием ди-*п*-толилртути (**VIII**) (выход 90%) и **VI**. Описанная р-ция предлагается в качестве нового метода симметризации ртутноорганич. солей в мягких условиях. Применимость ее для этой цели показана на примере симметризации C_6H_5HgCl (**IX**) и *п*-$CH_3C_6H_4HgCl$ (**X**) в метанольно-щел. р-ре с помощью **III**. Из **IX** получена **V** с выходом 92%, а из **X** — **VIII** с выходом 95,5%. Т. Т.

64982. Ртутноорганические соединения. XI. Меркурирование азоксибензола. Укаи, Ито. XII. Меркурирование N-окиси пиридина и N-окиси хинолина. Укаи, Ямамото, Хирано (有機水銀化合物の研究.第11報.アゾキシベンゼンの水銀化.鵜飼貞二,伊藤安夫.第12報.ピリヂンNオキサイド及びキノリンNオキサイドの水銀化.鵜飼貞二,山本譲,平野昌三), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 8, 821—822; 823—825 (япон.; рез. англ.)

Сообщение XI. Смесь 15 *г* азоксибензола (**I**), 25 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ и 50 *мл* лед. CH_3COOH нагревали при 135—140° до полного растворения $(CH_3COO)_2Hg$, выливали в насыщ. р-р NaCl и осадок экстрагировали C_6H_6, получили *п*-$ClHgC_6H_4N = N(O)C_6H_5$ (**II**), выход 2,3 *г*, т. пл. 230°, менее растворим в C_6H_6 и *о*-изомер **II** (**III**), выход 7 *г*, т. пл. 188°, более растворим в C_6H_6. Аналогично из 40 *г* **I** и $Hg(ClO_4)_2$ получили 0,9 *г* **II** и 2 *г* **III**. Р-р 4,8 *г* **II** в 70 *мл* $CHCl_3$ и 1,6 *г* Br_2 нагревали 1 час при 60—70°, получили *о*-$BrC_6H_4N = N(O)C_6H_5$ (**IV**), выход 2,3 *г*, т. пл. 53°. 2 *г* **IV** нагревали 16 час. при 70—75° с 8 *мл* 80%-ной H_2SO_4, продукт растворяли в воде, осадок отфильтровывали и экстрагировали петр. эфиром, получили *п*-(*о*-$BrC_6H_4N = N)C_6H_4OH$ (**V**), выход 1 *г*, т. пл. 97°. 0,9 *г* **V** в 13 *мл* воды и 2,3 *г* NaOH обрабатывали при 80—90° 2,7 *г* $Na_2S_2O_4$ и продукт экстрагировали $(C_2H_5)_2O$, получили $BrC_6H_4NH_2$; из остатка после экстракции получили *п*-$H_2NC_6H_4OH$. Бромированием **II** получили 4-$BrC_6H_4N = N(O)C_6H_5$, т. пл. 72—73°, который с 80%-ной H_2SO_4 дал *п*-(*п*-$BrC_6H_4N = N)C_6H_4OH$, т. пл. 162°.

Сообщение XII. Смесь 19 *г* $C_5H_5N(O)$, 1 *мл* лед. CH_3COOH и 6,3 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ нагревали в течение 2 час. при 130°, продукт очищали в смеси CH_3COOH—H_2O, осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из CH_3OH, получили 4-ClHg-$C_5H_4N(O)$ (**I**), выход 76%, т. пл. 259—260° (разл.). Бромированием **I** получили 4-$BrC_5H_4N(O)$ (**II**), т. пл. 162—163° (разл.), 0,1 *г* **II** в 2 *мл* CH_3OH и 0,1 *г* Na нагревали 10 мин. при 35°, удаляли CH_3OH, остаток экстрагировали $CHCl_3$ и перекристаллизовывали из ацетона-лигроина, получили 4-$CH_3OC_5H_4N(O)$, (пикрат, т. пл. 142—143°). Аналогично из 3,1 *г* $C_9H_7N(O)$, 6,8 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ и 3 *мл* CH_3COOH получили 8-ClHg-$C_9H_6N(O)$ (**III**), выход 72%, т. пл. 235—236° (разл.). Бромированием **III** получили 8-$BrC_9H_6N(O)$ (**IV**), т. пл. 102—104°. 0,2 *г* **IV** в $CHCl_3$ (а также и в PCl_3) постепенно нагревали от 0° до 70—80°, $CHCl_3$ удаляли, остаток подщелачивали NaOH, экстрагировали эфиром, который затем отгоняли, остаток упаривали и перекристаллизовывали, получили 8-BrC_9H_6N, т. пл. 80° (из эф.); 8-$BrC_9H_6N \cdot HCl$, т. пл. 166°.

Chem. Abstrs, 1954, 9945, 9946.

64983. Тетрафенилборнатрий. 1949—1955. Полная библиография Барнард (Sodium tetraphenylboron, 1949—1955: A comprehensive bibliography. Barnard A. J. Jr.), Chemist-Analust, 1955, **44**, № 4, 104—107 (англ.)

Библ. (по годам) 85 назв.

64984. К вопросу о взаимодействии фенилмагнийбромида с четырехфтористым кремнием. Медокс Г. В., Сошественская Е. М., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 116—118

На ход взаимодействия SiF_4 (**I**) с эфирным р-ром C_6H_5MgBr (**III**) влияют темпы проведения р-ции. В **II** (из 70,6 *г* C_6H_5Br (**III**), 11 *г* Mg, 210 *мл* абс. эф.) пропускают (50 мин., 0°) при встряхивании **I** (из 24 *г* Na_2SiF_6 (**IV**), 12 *г* стекла и 30 *мл* конц. H_2SO_4). Получены $(C_6H_5)_2SiF$ (**V**), выход 59,5%, т. пл. 64°, и $(C_6H_5)_2SiF_2$, выход 5%. В половину **II** (из 33,18 *г* **III**, 5,14 *г* Mg и 98 *мл* абс. эф.) пропускают **I** (из 30 *г* **IV**, 15 *г* стекла и 40 *мл* конц. H_2SO_4). К продукту р-ции приливают вторую половину **II**, эфир отгоняют, остаток нагревают (1 час, 175—180°). Получен $(C_6H_5)_4Si$ (**VI**), выход 50%, т. пл. 230,5° (из бзл.). 4,7 *г* **V** растворяют в **II** (из 4,77 *г* **III**, 0,75 *г* Mg и 17 *мл* абс. эфира), эфир отгоняют, остаток нагревают (1 час, 180—182°), выход **VI** 93%. Н. С.

64985. Диспропорционирование фенилсиланов в присутствии хлористого алюминия как катализатора. Спейер, Зиммерман (Disproportionation of phenylsilanes with aluminium chloride as the catalyst. Speier John J., Zimmerman Ruth E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6395—6396 (англ.)

Показано, что $C_6H_5SiH_3$ (**I**), $C_6H_5CH_3SiH_2$ (**II**) и $C_6H_5ClSiH_2$ (**III**) дипропорционируются под действием $AlCl_3$ в C_6H_6. Р-р 27 *г* **I** в 19,5 *мл* C_6H_6 обрабатывают

в токе N_2 0,5 *г* $AlCl_3$ при 29°, затем нагревают (5 час., 50°), выделяется SiH_4, непрореагировавший $AlCl_3$ удаляют водой. Выход $(C_6H_5)_4Si$ (**IV**) 97,6%, т. пл. 234—235°; в эфире р-ция не идет. 0,524 моля **II** в тех же условиях дает **IV** с выходом 96%. Пропуская газообразный продукт р-ции через спирт, выделяют $(CH_3)_2(C_2H_5O)_2Si$ и $CH_3(C_2H_5O)_3Si$, доказывающие образование $(CH_3)_2SiH_2$ и CH_3SiH_3. Из 0,5 моля **III** в аналогичных условиях получают 0,051 моля $(C_6H_5)_2SiCl_2$, т. кип. 183—184°/25 *мм*, и 0,054 моля $(C_6H_5)_3SiCl$ с т. пл. 90—92° (из гексана), образуется также SiH_4 и SiH_3Cl. Э. У.

64986. Кремнийорганические соединения. I. Взаимодействие α-хлоралкилкремневых производных с триметиламином. Нодзакура (有機珪素化合物の研究.第1報.α-クロルアルキルシリル誘導體とトリメチルアミンの反應について. 野櫻俊一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure, Chem. Sec., 1954, **75**, № 4, 427—431 (япон.)

Изучались р-ции $ClCH_2Si(CH_3)_3$ (**I**), $CH_3CHClSi(CH_3)_3$ (**II**), $C_6H_5CHClSi(CH_3)_3$ (**III**) и соответствующих полисилоксанов: $ClCH_2SiO_{1,5}$ (**IV**), $CH_3CHClSiO_{1,5}$ (**V**) и $C_6H_5CHClSiO_{1,5}$ (**VI**) с $(CH_3)_3N$ (**VII**). При хлорировании CH_3SiCl_3 (**VIII**) в реакционном сосуде, верх которого соединен с холодильником Вигрэ, а низ с сосудом, содержащим кипящий **VIII**, образовалось 53% $ClCH_2SiCl_3$ (**IX**) и 28% $Cl_2CHSiCl_3$. $CH_3CHClSiCl_3$, $C_6H_5CHClSiCl_3$ и **IX** превращались в **I**, **II** и **III** метилированием метилмагнийбромидом и соответственно в **IV**, **V** и **VI** при прибавлении по каплям к 2 н. р-ру NH_4OH в спирте, подкислении и фильтровании. Р-ции **I**, **II** и **III** с **VII** проводились при нагревании в-в в запаянных трубках с 1,5 *экв* **VII** в абс. спирте 11 час. при 100° или 8 час. при 210°. При 100° вступали в р-цию 46,4% **I**, давая $(CH_3)_3SiCH_2N(CH_3)_3Cl$, а при 210° реагировали 99,3% **I**, давая $N(CH_3)_4Cl$ (**X**). Только 3,7% **II** вступали в р-цию при 100°, а при 210° реагировало уже 52,7% **II**, давая $(CH_3)_3N \cdot HCl$ и **X**. При этом образуется $(CH_3)_3SiCH=CH_2$ (**XI**), что было показано косвенно по кол-ву поглощенного водорода при каталитич. гидрировании дистиллата, отогнанного из реакционной смеси на водяной бане. Р-цию можно представить следующим образом: **II** + **VII** = **XI** + $(CH_3)_3N \cdot HCl$. **III** реагировал (74,1%) при 210°, давая **XI** и $(CH_3)_2NCH_2C_6H_5 \cdot HCl$. Если **IV**, **V** и **VI** обработать 1,5 *экв* 3,21 н. р-ра **VII** в абс. спирте 8 час. при 100°, то реагируют 73,5, 35,5 и 66,3% соответственно, давая нерастворимые полисилоксаны со следующим содержанием Si и Cl (в %): **IV** 35,6; 4,0; **V** 29,2; 20,2; **VI** 26,3; 10,0. Н. К.

64987. О взаимодействии тетраэтоксисилана с глицератом кальция. Крешков А. П., Чивикова А. Н., Ж. прикл. химии, 1954, **27**, № 10, 1128—1133

Изучена р-ция $Si(OC_2H_5)_4$ (**I**) с глицератом кальция; омыление продукта р-ции между ними дает кремнекислые соединения кальция состава $x\,CaO \cdot y\,SiO_2 \cdot z\,H_2O$. Осадки доводятся до постоянного веса прокаливанием при 900°. Показана необходимость предварительного нагревания при омылении. 5,85 *г* $(CH_3COO)_2Ca$ растворены в 100 *г* глицерина при 140—150° и смешаны с **I**. Смесь нагрета 10—12 час. на песчаной бане с т-рой 180—185°. Глицериновый слой омылялся большим кол-вом дистилл. воды при 60°. Осадок промывался декантацией теплой водой или 80%-ным спиртом и высушивался при 35—40° или под щелочью. И. Б.

64988. Получение, рефрактометрическое и спектрофотометрическое исследования некоторых феноксисиланов. Смит (A preparative, refractometric and spectrophotometric investigation of some phenoxysilanes. Smith Bengt), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 8, 1337—1349 (англ.)

Описаны синтезы и проведены рефрактометрич. и спектрофотометрич. исследования феноксиалкоксисиланов $C_6H_5OSi \cdot (OR)_3$ (**I**), $(C_6H_5O)_2Si(OR)_2$ (**II**) и $(C_6H_5O)_3SiOR$ (**III**). **I**, **II** и **III** получают из $(C_6H_5O)_2SiCl_2$ (**IV**) или $(C_6H_5O)_3 \cdot SiCl$ (**V**) с CH_3OH (метод (*А*), диспропорционированием по схеме: **II** → **I** + **III** (метод *Б*), нагреванием $(RO)_4Si$ (**VI**) или **I** с фенолом (**VII**) (метод *В*). Приводится состав продуктов в мол. % в пересчете на исходное в-во при проведении р-ции по методу *А* в последовательности **I**, **II**, **III** и **VI** (индексы **а**, **б**, **в** соответствуют $R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5). Из 0,14 моля **IV** и 0,31 моля CH_3OH без р-рителя, кипячение 20 мин.: 51,5, 2,33; из 0,31 моля **IV**, 0,31 моля CH_3OH и 0,31 моля C_5H_5N в CCl_4 при 50—60°: 12, 47, 4, 8; из 0,10 моля **V**, 0,12 моля CH_3OH и 0,12 моля C_5H_5N в CCl_4 при 50—60°: 5, 30, 12, 40; из 0,10 моля **V**, 0,12 моля CH_3OH и 0,12 моля C_5H_5N в CCl_4 при 0—4°: 2, 16, 54, 22. По методу *В* в последовательности **VIа** или **VIб**, **I**, **II**, **III** и **VIв**. Из 0,5 моля **VIа** и 0,5 моля **VII** в присутствии катализатора C_6H_5ONa (**VIII**): 61, 16, 4, 1, 18; из 0,5 моля **VIб** и 0,5 моля **VII** в присутствии **VIII**: 26, 56, 4, 0,7. Из 0,2 моля **Iб** и 0,2 моля **VII** в присутствии **VIII**: 0, 34, 33, 1, 25. Из 0,3 моля **VIб** + 0,1 моля **VII** в присутствии **VIII**: 10, 71, 13, 0, 0; из 0,3 моля **VIб** и 0,1 моля **VII** без катализатора: 80, 13, 0, 0, 0. Р-р 0,25 моля **VII** в 60 *мл* толуола добавляют при перемешивании к 0,25 моля $SiCl_4$ и нагревают 1 час до 100°. Выход $C_6H_5OSiCl_3$ 44% (т. кип. 70°/9 *мм*), **IV** 15% (т. кип. 156—157°/13 *мм*), **V** 7% (т. кип. 210—212°/9 *мм*). К 0,1 моля **IIа** добавляют 1 каплю CH_3OH и кипятят один час в токе сухого HCl. Выход **Iа** 20, **IIа** 50 и **IIIа** 21%. Для получения **I**, **II**, **III** нагревают **VIа** или **VIб** с **VII** в присутствии небольшого кол-ва Na и перегоняют медленно в течение 8 час. Смесь 0,05 моля **IV** и 0,15 моля $HC(OC_2H_5)_3$ нагревают до 70° 1 час, выделяется C_2H_5Cl, перегоняют при атм. давлении, а затем в вакууме. Выходы **Iб** 17, **IIб** 62, **IIIб** 17% (т. кип. 196—197°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,535). Т. кип. °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20} для **Iа**: 102/12, 1,46101, 1,1056; **Iб**: 121/12, 102—104/5, 1,45252, 1,0283; **IIа**: 160/9, 1,51453, 1,1420; **IIб**: 170/9, 152—154/5, 1,50409, 1,0937; **IIIа**: 140/0,2, 1,54833, 1,1626. Измерены также n_C^{20}, n_F^{20} и n_g^{20}. Приведены молярные дисперсии $MR_F - MR_C$ и $MR_g - MR_C$, уд. рефракции r_d, уд. дисперсии r_{F-C} и числа Аббе для **Iа**, **Iб**, **IIа**, **IIб**, **IIIа** и **VIб**. Рефракция связи r_λ $(Si-OC_6H_5)$ (*D*-линия) для **Iа** 28,34; **Iб** 28,34; **IIа** 28,18; **IIб** 28,22; **VIв** 28,48. Определены также r_λ для линий *C*, *F* и *g* значения дисперсии $d_{\lambda_1-\lambda_2}$ $(Si-OC_6H_5)$ для $F-C$ и $g-C$. Разницы между наблюдаемыми и вычисленными значениями молярных рефракций (Δ_D) и молярных дисперсий (Δ_{F-C}). Приведены кривые УФ-спектров **Iа**, **Iб**, **IIа**, **IIб**, **IIIа** и **VIв** в р-ре гептана. Обнаружен батохромный сдвиг в направлении **VIв** → **III** → **II** → **I**, сопровождающийся гиперхромным эффектом. Высказано предположение, что р-ция $\equiv Si-Cl$ с ROH аналогична р-ции хлорангидридов с ROH. При добавлении C_5H_5N, повидимому, образуется продукт присоединения, устойчивость которого зависит от структуры хлорсилана и т-ры. Реакционная способность по отношению к иону $C_6H_5O^-$ изменяется в ряду **I** < **II** < **III**, причем **Iа**, **IIа** и **IIIа** активнее, чем **Iб**, **IIб** и **IIIб**. Изменение положительного заряда на атоме Si происходит в том же направлении, что проявляется также в УФ-спектрах и в значениях Δ_D, которые возрастают по мере замещения RO-групп на C_6H_5O. С. И.

64989. Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнеорганических соединений. Шостаковский М. Ф., Шихиев

ХИМ

И. А., Комаров Н. В., Докл. АН Аз.ССР, 1955, **11**, № 11, 757—763 (рез. азерб.)

Описан синтез винилового эфира γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана (I). Действием окиси этилена на $(C_2H_5)_2(CH_3)SiCH_2MgCl$ получен γ-гидроксипропилметилдиэтилсилан (II), выход 36%, т. кип. 98°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4428, d_4^{20} 0,8429. Из **II** (в виде 7,5%-ного алкоголята калия) и C_2H_2 в диоксане под давл. 18 *ат* и при 170—180° получен **I**, выход 65,5%, т. кип. 82—83°/8 *мм*; $n^{20}D$ 1,4415; d_4^{20} 0,8326. Строение **I** доказано получением его производных: при действии на него **II** образуется ди-(метилдиэтилсилилпропил)-ацеталь, выход 62,2%, т. кип. 156—157°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4492, d_4^{20} 0,8666. При действии на **I** γ-гидроксипропилтриметилсилана (т. кип. 62—63°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4296; d_4^{20} 0,8408) образуется метилдиэтилсилилтриметилсилилдипропилацеталь (**III**), выход 61,1%, т. кип. 131—132°/2 *мм*, 140—141°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4428, d_4^{20} 0,8582. **III** получен также с выходом 61,5% при взаимодействии винилового эфира γ-гидроксипропилтриметилсилана (т. кип. 61°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4265, d_4^{20} 0,8171) со **II**. Т. Т.

64990. О новом классе силиконов уротропинового строения. Виберг, Зиммлер (Über eine neue Klasse von Siliconen mit Urotropin-Struktur. Wiberg Egon, Simmler Walter), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282**, № 1-6, 330—344 (нем.)

Построенные по типу уротропина силиконы $(RSiO_{1,5})_4$ с Si вместо N и O вместо CH_2 образуются при гидролизе $RSiCl_3$ (**I**) в сильно разб. р-рах при молярном соотношении **I** : H_2O=1 : 1,5, если R—достаточно объемистый радикал (*трет*-C_4H_9, *изо*-C_3H_7). Если R = CH_3 или C_2H_5, получаются кольчато-цепные полимеры $(RSiO_{1,5})_x$. В высоком вакууме (ВВ) к 6.32 моля *трет*-$C_4H_9SiCl_3$ в 40 *мл* эфира прибавляют 9,4 ммоля H_2O в виде 0,1-молярного эфир. р-ра, дожидаются размягчения смеси, затем нагревают ее до ~20°, оставляют на день и удаляют эфир и HCl при —40° в ВВ. Остаток возгоняют в ВВ при 60°. Получают (*трет*-$C_4H_9Si_{1,5})_4$ (**II**), выход 94,7%, т. пл. ~225° в запаянном капилляре, *d* 1,11 ± 0,01. Дана рентгенограмма **II**. Аналогично получают (*изо*-$C_3H_7SiO_{1,5})_4$ (**III**), выход 55,5%, т. разл. ~80°. Если вести гидролиз 0,7-молярным эфир. р-ром H_2O, выход **III** всего 6,6%, остальное — кольчато-цепной полимер (*изо*-$C_3H_7SiO_{1,5})_x$ Ф. В.

64991. Изучение гидролиза и конденсации эфиров ортотитановой кислоты. Биштян, Гёмёри (Sledovanie hydrolýzy a kondenzácie esterov kyseliny ortotitaničitej. Bišťan E., Gömöry I.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 2, 91—95 (словац.; рез. русс., нем.)

При гидролизе и конденсации *н*-бутилтитаната (I), *н*-гептилтитаната (II), цетилтитаната, бензилтитаната, фенилтитаната и *м*-крезилтитаната установлено, что глубина гидролиза и конденсации, определяемая кол-вом непрореагировавшей воды, подаваемой в отношениях H_2O: Ti = 0,5 : 1, 1 : 1 и 2: 1 (в молях), тем меньше, чем длиннее алифатич. цепь, а у ароматич. эфиров меньше, чем у всех алифатич. К р-ру 34 *г* **I** в 50 *мл* C_6H_6 добавляют р-р 0,9 *г* воды в 25 *мл* C_4H_9OH (**III**); C_6H_6 и **III** отгоняют, в отгоне определяют кол-во воды, а остаток после нагревания (200°/5 *мм*, 15 мин.) анализируют на содержание TiO_2. Так же ведут р-цию с 1 и 2 молями воды на 1 моль **I**. Смесь 37,5 *г* *н*-гептанола, 25 *г* **I** и 50 *мл* **III** кипятят 15 мин., после чего гидролиз полученного **II** ведут (как I) в р-ре **III**. Остальные эфиры получают и гидролизуют как **II**. И. К.

64992. Эфиры фосфиновых кислот с гетероциклическими радикалами. Арбузов Б. А., Зороастрова В. М., Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 1955, **115**, № 10, 37—40

Обзор работ авторов и других работ. В. Г.

64993. Магниевые соли арилфосфиновых кислот. Получение *о*-нитрофенилфосфиновой кислоты. Фридман, Док (Magnesium salts of arylphosphonic acids. The preparation of *o*-nitrophenylphosphonic acid. Freedman Leon D., Doak G. O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6221—6223 (англ.)

$RC_6H_4PO(OH)_2$ (**I**) дает нерастворимые Mg-соли, когда R занимает мета- и пара-положения (исключение R = *м*-COOH) и не образует нерастворимые Mg-соли при орто-заместителях большого размера (C_2H_5, CH_3, COOH, Cl, Br и J), что использовано для отделения **I** (R = *о*-NO_2) от *п*- и *м*-изомеров. Р-р 0,05 ммоля **I** в 1 *мл* 10%-ного р-ра NH_3 смешивают с 1,0 *мл* р-ра магнезиальной смеси (МС), смесь оставляют стоять 5 мин. при ~20° и 1 мин. кипятят. Из 2,03 *г* **I** (R = *п*-NO_2) получают 1,91 *г* Mg-соли **I**·1,5 H_2O, т. пл.>300°, теряет воду при 240°. **I** (R = *о*-NO_2) выделяют из смеси **I** (Kosolapoff G. M., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 4021), выход 7%, т. пл. 200—203° (из эф.). 43 *г* **I** (R = NO_2 (получают нитрованием $C_6H_5PO(OH)_2$ дымящей HNO_3 (Kosolapoff G. M., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3465)) кипятят 30 мин. в р-ре NH_4OH с 1 *л* МС, осадок Mg-соли **I** отделяют, выход 43 *г*, из которого выделяют **I** (R = *м*-NO_2), выход 57%. В фильтрат добавляют 20%-ный NaOH до pH >10 и удаляют NH_3, добавляют 350 *г* дауэкс-50 (размешивание 30 мин.), смолу отделяют, р-р упаривают и остаток экстрагируют эфиром. Выход **I** (R = *о*-NO_2) 13%. Для **I** (R = *о*-NO_2) измерены и вычислены pK_1 и pK_2 (1,45 и 6,74) и сняты УФ-спектры. **I** (R = *о*-NO_2) не активна против бактерий. В. Г.

64994. Щелочной гидролиз эфиров трихлорметилфосфиновой кислоты. Бенгелсдорф (An alkaline hydrolysis of trichloromethylphosphonic esters. Bengelsdorf Irving S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6611—6612 (англ.)

При щел. гидролизе $CCl_3P(O)(OR)_2$ (**I**) получают $(RO)_2POOH$, HCOOH и Cl^- (последние два вследствие гидролиза промежуточно образующегося $CHCl_3$), но не H_3PO_4 (**II**) (Якубович А. Я., Гинсбург В. А., Докл. АН СССР, 1950, **71**, 303). Предложен механизм р-ции. 2,5 *г* **I** (R = C_2H_5) с 2,8 *г* KOH в 50 *мл* спирта кипятят 2 часа. При дальнейшем кипячении с HCl (к-той) получают **II** (выделен в виде соли с $C_6H_5NH_2$). В. Г.

64995. Присоединение неполных эфиров кислот фосфора к непредельным соединениям. Пудовик А. Н., Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 1955, 115, № 10, 40—43

Обзор работ автора. В. Г.

64996. Синтез смешанных эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот, содержащих простейшие заместители в алифатическом радикале. Галашина М. Л., Владимирова И. Л., Мандельбаум Я. А., Мельников Н. Н. В сб.: Орган. инсектофунгициды, М., Госхимиздат, 1955, 44—47

См. РЖХим, 1953, 4614.

64997. Синтез смешанных эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот. Мандельбаум Я. А., Владимирова И. Л., Мельников Н. Н. В сб.: Орган. инсектофунгициды, М., Госхимиздат, 1955, 48—52

См. РЖХим, 1953, 4613.

64998. Некоторые эфиры дитиофосфорной кислоты как инсектициды. Арбузов Б. А., Никоноров К. В. Винокурова Г. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 4, 672—675

XUM

Описан синтез эфиров дитиофосфорной к-ты типа $(RO)_2P(S)SCH(CH_3)SC_2H_5$, где R = CH_3 (I), C_2H_5 (II), C_3H_7 (III), C_4H_9 (IV). *изо*-C_4H_9 (V) по р-ции: $(RO)_2R(S)SH + CH_3CHO + HSC_2H_5 \rightarrow (RO)_2P(S)SCH(CH_3)SC_2H_5 + H_2O$. Взаимодействием 20 *г* $(CH_3O)_2PSSH$ и 8,1 *г* C_2H_5SH с 5,5 *г* CH_3CHO при т-ре —10—0° получают I, выход 28,70% т. кип. 82—83°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5320 d_4^{20} 1,1788. Остальные эфиры синтезированы аналогично Приведены в-ва, выход в %, т. кип. °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: II, —39,6, 118—119/3, 1,5240, 1,1347; III, 49, 122—128/4, 1,5130, 1,0929; IV, 73,5, —; 1,5085, 1,0600; V, 67,6, —, 1,5060, 1,0522. Синтезированные в-ва испытаны на амбарном долгоносике. I и II обладают большей инсектицидной активностью, чем III — V. Однако и I и II довольно слабые инсектициды. К. Б.

64999. Об имидах алкилфосфорных кислот. Триалкилфосфатазины. Кабачник М. И., Гиляров В. А., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 3, 473—475

Триалкилфосфиты $(RO)_3P$ (I) с $C_6H_5N_3$ образуют триалкил-N-фенилимидофосфаты $(RO)_3P = NC_6H_5$. Высказано предположение об образовании триазина $(RO)_3P = N = N = NC_6H_5$ в качестве промежуточного продукта. I с CH_2N_2 образует N-метилентриалкилфосфатазины $(RO)_3P = N = N = CH_2$ (II). Для II перечисляются R, выход в %, т. кип. °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_2H_5, 48, 55—57/1, 1,4498, 1,0664; *н*-C_3H_7, 53, 74,5—76/1, 1,4485, 1,0045; *изо*-C_3H_7, 34,6, 55/1, 1,4440, 0,9807; *н*-C_4H_9, 42, 101—102/1, 1,4484, 0,9743; *изо*-C_4H_9, 57, 95/1,5, 1,4420, 0,9675. Атомная рефракция 2N равна 8,54. Строение II (R=C_2H_5) доказано р-цией с CS_2 — выделен $(C_2H_5O)_3P = S$ (III); комплекс III с HgJ_2, т. пл. 101—102°. Для получения II эфир. р-р CH_2N_2 добавляют к р-ру I в эфире. При стоянии несколько дней окраска CH_2N_2 исчезает. II с CS_2 реагирует очень бурно. К р-ру 0,016 моля II (R = C_2H_5) в C_6H_6 при охлаждении добавляют по каплям 0,1 моля CS_2 и нагревают (3 часа, 65—70°); выход III 1,0 *г*. В. Г.

65000. Азотистые соединения фосфорной и фосфиновой кислот. I. Гидразиды фенилфосфорной и дифенилфосфорной кислот. Аудрит, Гер, Смит (Nitrogen compounds of the phosphoric and phosphonic acids. I. Hydrazides of phenylphosphoric and diphenylphosphoric acids. Audrieth L. F., Gher Ralph, Jr, Smith William Channing), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 9, 1288—1291 (англ.)

Для изучения связи структуры с биологич. активностью получены $(C_6H_5O)_2P(O)NHNH_2$ (I) и $C_6H_5OP(O)(NHNH_2)_2$ (II). Из I и карбонильных соединений (КС) получены $(C_6H_5O)_2P(O)NHN = CRR'$ (III), из I и $ClCOOC_2H_5$ (IV) — $(C_6H_5O)_2P(O)NHNHCOOC_2H_5$ (V), из I и $(C_6H_5O)_2POCl$ (VI) — $[(C_6H_5O)_2P(O)NH—]_2$ (VII). Из II и КС получен $C_6H_5OP(O)(NHN = CHC_6H_5)_2$ (VIII), т. пл. 174°. I получают по известной методике (Ephraim, Seckeim, Chem. Ber., 1911, **44**, 3416). Для III (получены в абс. спирте) перечисляются R, R' и т. пл. °С: H, C_6H_5, 114; H, C_6H_4OH-*п*, 162; H, $C_6H_4OCH_3$-*п*, 150; H, C_6H_4OH-*о*, 151; CH_3, CH_3, 142, III из циклогексана 101; CH_3, C_6H_4Cl-*п*, 127; CH_3, CH_3COCH_2. При кипячении 0,020 моля I и 0,010 моля IV в $CHCl_3$ 2 часа получают V, выход 92,3%, т. пл. 121—122° (из CCl_4). VII получают из 0,05 моля I и 0,05 моля VI при кипячении в $CHCl_3$ 1,5 часа, т. пл. 142°. При медленном добавлении 0,188 моля $C_6H_5OPOCl_2$ к 0,89 моля N_2H_4 в эфире при кипячении эфира получают II, т. пл. 103° (из сп.). В. Г.

65001. Двойные галогениды мышьяка и ароматических аминов. Попов П. П., Нестерова Н. Р., Шмидт В. А., Ячменева М. А., Уч. зап. Томск. ун-та, 1955, № 26, 115—118

Получен ряд новых двойных галогенидов мышьяка с солями анилина и *о*-толуидина при применении в качестве р-рителя соответствующих галогеноводородных к-т. К 10 *г* $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ в 100 *мл* HCl (*d* 1,18) медленно прилит р-р 2,5 *г* As_2O_3 в 25 *мл* HCl (АмHCl: $AsCl_3$ = 3, где Ам = амин). Выделяется осадок $4C_6H_5NH_2HCl\ AsCl_3$ (I), т. пл. 185—186°. После отделения осадка I из маточного р-ра были выделены кристаллы состава $2C_6H_5NH_2HCl \cdot AsCl_3$, т. пл. 162—177°. При обратном порядке проведения р-ции и соотношения реагентов $AsCl_3$: АмHCl = 3 образуется комплекс $3C_6H_5NH_2 \cdot HCl \cdot 2AsCl_3H_2O$, т. пл. 179—182°. Аналогично проведенная р-ция с *о*-толуидином (АмHCl : $AsCl_3$ = 2,92) приводит к образованию комплекса 2 *о*-$CH_3C_6H_4NH_2 \cdot HCl \cdot AsCl_3H_2O$, т. пл. 101—108° (в запаянном капилляре). При медленном добавлении к р-ру 3,55 *г* *о*-$CH_3C_6H_4NH_2HCl$ в 51 *мл* HBr (*d* 1,36) р-ра 2 *г* $ArBr_3$ в 22 *мл* HBr (АмHBr : $AsBr_3$ = 2,97) получили кристаллы 2 *о*-$CH_3C_6H_4NH_2HBr \cdot AsBr_3$ (II), т. пл. 109—122° (в запаянном капилляре). II был получен также и при соотношении АмHBr : $AsBr_3$ = 2. При обратном порядке проведения р-ции и соотношении $AsBr_3$: АмHBr = 1,5 и перекристаллизации из HBr получают *о*-$CH_3C_6H_4NH_2HBr \cdot AsBr_3$, который начинает плавиться при 70°. При перекристаллизации первоначального осадка из маточного р-ра образуется II. Н. К.

65002. Двойные бромиды пиперидина с мышьяком и сурьмой. Попов П. П., Сидоров В. А., Уч. зап. Томск. ун-та, 1955, № 26, 119—122

Получены новые двойные бромиды пиперидина состава $C_5H_{11}NHBr \cdot AsBr_3$ (I), 2 $C_5H_{11}NHBr \cdot SbBr_3 \cdot CHCl_3$ (II) и 3 $C_5H_{11}NHBr \cdot SbBr_3$ (III). Определением мол. веса по Расту установлено, что I в р-ре камфоры мономолекулярен. Замена As на Sb в двойных галогенидах пиперидина ведет к уменьшению кол-ва возможных форм. Кроме того, появляется комплекс состава 3 $АмHX \cdot MX_3$, (где Ам=амин), что объясняется большей координационной емкостью сурьмы за счет ее большого ионного радиуса. Установлено, что состав и число образующихся комплексов зависит от характера применяемого р-рителя: замена $CHCl_3$ на HBr (к-та) ведет к уменьшению числа двойных бромидов, которые можно получить из $C_5H_{11}NHBr$ (IV) и $AsBr_3$. I образуется при взаимодействии почти насыщ. р-ра 1,78 *г* $AsBr_3$ в $CHCl_3$ с р-ром 0,94 *г* IV в миним. кол-ве $CHCl_3$ (АмHBr : $AsBr_3$ = 1), т. пл. 113—115°. Аналогично получен 2 $C_5H_{11}NHBr \cdot AsBr_3 \cdot CHCl_3$, т. пл. 177—178°. I получается также при сливании р-ра 1 *г* As_2O_3 в 50 *мл* HBr (к-та), (*d* 1,4) и р-ра 5,04 *г* IV в 90 *мл* того же р-рителя (АмHBr : $AsBr_3$= 3), его т. пл. 114—116°; он же образуется при обратном порядке сливания р-ров исходных в-в. В этом случае при перекристаллизации из маточного р-ра I переходит в 2 $C_5H_{11}NHBr \cdot AsBr_3$, т. пл. 185—187°. II получается при добавлении к р-ру 1,81 *г* IV в 30 *мл* $CHCl_3$ р-ра 2,21 *г* $SbBr_3$ в 25 *мл* $CHCl_3$ (АмHBr : $SbBr_3$ = 1,78), т. пл. 247—248°. III в р-ре HBr (к-та) образуется при соотношении реагентов Ам·HBr : $SbBr_3$ = 1,5 при приливании р-ра $SbBr_3$ к р-ру IV. При обратном порядке сливания исходных в-в, а также при соотношении реагентов, равном 3, осадка не выпадает. III темнеет при 250°, но не плавится, устойчив на воздухе, в воде гидролизуется. Н. К.

65003. Изучение органических дисульфидов. IV. Новый метод синтеза органических селенисульфидов, диселенидов и несимметричных дисульфидов. Накасаки (有機ジサルファイドの研究. 第4報. ゼレニールサルファイド, ジゼレニド及び非對稱ジサルファイドの一新合成法. 中崎昌雄), 日本化學雜誌 Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 3, 339—341 (япон.)

Реакция между арилтиоцианатом или арилселеноцианатом и арилтиолом или арилселенолом происходит

с выделением HCN. Селенилсульфиды получены р-циями типа $R'SeCN + R^2SH \rightarrow R'SeSR^2 + HCN$, где $R' = R^2 = C_6H_5$, $R' = R^2 = o\text{-}NO_2C_6H_4$ и $R' = C_6H_5$, $R^2 = o\text{-}NO_2C_6H_4$. Дисульфиды получены из R^3SCN и R^2SH в присутствии пиридина, как катализатора, где $R^2 = R^3 = C_6H_5$; $R^2 = R^3 = C_6H_5$; $R^2 = R^3 = o\text{-}NO_2C_6H_4$; $R^2 = C_6H_5$, $R^3 = o\text{-}NO_2C_6H_4$ и $R^2 = n\text{-}CH_3C_6H_4$, $R^3 = o\text{-}NO_2C_6H_4$; $(C_6H_5Se)_2$ получен из C_6H_5SeCN и C_6H_5SeH при ~20°. И. Б.

Chem. Abstr, 1954, 21, 13653.

65004. Нитрование фенилтрифторметилсульфида. **Ягупольский Л. М., Маренец М. С.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 101—107

С целью изучения направляющего действия SCF_3-группы в бензольном ядре исследована р-ция нитрования $C_6H_5SCF_3$ (I) и показано, что на холоду из I образуется смесь *о*- и *п*-$NO_2C_6H_4SCF_3$ (мета-изомер не был обнаружен), а при 60° главным образом 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3SCF_3$ (II), выход 41,7%, т. кип. 156—160°/12 *мм*; II восстановлен в соответствующий диамин с т. пл. 74—75° (III); диацетильное производное III, т. пл. 229—230°. Полученные жидкие нитросоединения разделялись и идентифицировались в виде ацетильных производных соответствующих аминов. Неописанные ранее *о*- и *м*-$C_6H_4(SCF_3)NHCOCH_3$ (IV, V) были синтезированы следующим образом. V получен двумя путями: 1) 1,3,4-$C_6H_3(SCF_3)(NO_2)NH_2 \xrightarrow{HNO_2}$ *м*-$C_6H_4(SCF_3)NO_2$ (VI) → *м*-$C_6H_4(SCF_3)NH_2$ (VII) → V; VI, выход 71%, т. кип. 113—114°/20 *мм*; VII, выход 85%, т. кип. 108—110°/5*мм*; HCl-соль VII, т. разл. 240—241°; 2) *м*-нитророданбензол при кипячении с р-ром KOH в водн. CH_3OH превращается в *м*-нитротиофенолят калия, из которого действием $(CH_3)_2SO_4$ получается *м*-нитротиоанизол (VIII), выход 91%. VIII хлорируется на свету до *м*-$C_6H_4(NO_2)SCCl_3$ (IX), выход 95%, т. пл. 73—74°. При нагревании IX с SbF_3) образуется VI (выход 76,6%), а из него V. IV синтезирован следующим путем. Из V нитрованием (с последующим отщеплением CH_3CO-группы) получена смесь 1,4,3-$C_6H_3(SCF_3)(NO_2)NH_2$ (X), 1,2,3-$C_6H_3(SCF_3)(NO_2)NH_2$ (XI) и 1,2,5-$C_6H_3(SCF_3)(NO_2)NH_2$ (XII). X и XI отгоняются с паром, а нелетучий с водяным паром XII дезаминируется, восстанавливается и ацетилируется Смесь ацетиламиносоединений, полученных из I, разделена на основании способности IV (в отличие от пара-изомера (XIII) легко возгоняться при слабом нагревании. IV и XIII получены в соотношении: 30—35% IV и 60—65% XIII. Из IV окислением CrO_3 в H_2SO_4 получен *м*-нитрофенилтрифторметилсульфон (выход 90%, т. пл. 56—57°). Последний восстановлен в соответствующий амин (выход 72%, т. пл. 78—79°). Т. Т.

65005. Реакции получения металлоорганических соединений из ω-фторгалоидалканов. **Хауэлл, Паттисон** (Organometallic reactions of ω-fluoroalkyl halides. **Howell W. C., Pattison F. L. M.**), Chemistry and Industry, 1955, № 30, 949—950) (англ).

Разработаны новые методы синтеза ряда фторпроизводных, полученных для исследования их токсич. свойств. Доказана возможность получения Mg-органич. соединений из ω, ω'-фторгалоидалканов (где галоид Cl, Br или J), содержащих не менее 6 C. При использовании фторхлоралканов (ФХА) получены с хорошими выходами $F(CH_2)_nMgCl$ (n = 6,7,8,9,10). Эти соединения реагируют с CO_2, $ClCOOC_2H_5$, $(CH_3CO)_2O$, бензонитрилом, окисью этилена и $HC(OC_2H_5)_3$ с образованием соответствующих ω-фторкарбоновых к-т, ω-фторкарбоновых эфиров, ω-фторалкилметилкетонов, ω-фторалкилфенилкетонов, ω-фторспиртов и ω-фторальдегидов с выходом 48—73%. ФХА дают также и Li-производные, вступающие в те же р-ции. В одинаковых условиях были проведены р-ции Mg с 6-фтор-1-хлоргексаном (I), 6-фтор-1-бромгексаном (II) и 6-фтор-1-иодгексаном (III); полученные Mg-производные были превращены действием твердого CO_2 в к-ты: $F(CH_2)_6COOH$ (IV), 7-галоидгептановую (V) и пробковую (VI). Приведены выходы в %: из I — 64% IV, 0% V и 18% VI, из II — 31,5% IV, 22,5% V и 12% VI, из III — 0% IV, 23,4% V и 0% VI. В тех же условиях, при использовании 10-фтор-1-бромдекана, были получены 11-фторундекановая к-та (выход 42,2%), 11-бромундекановая к-та (выход 22,5%) и 1,12-декандикарбоновая к-та (выход 12%). Эти результаты неожиданы ввиду относительной инертности фторпроизводных и наличия литературных данных о неудачных попытках синтеза ω-фторалкил-Mg-галоидопроизводных. Г. К.

65006. Дифторметилфениловый эфир. **Кларк, Саймонс** (Difluoromethylphenyl ether. **Clark Reginald F., Simons J. H.**), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6618 (англ.)

Описано получение $C_6H_5OCF_2H$. 0,56 моля CBr_2F_2 пропускают при перемешивании через смесь 400 *мл* безводн. ацетона и 0,56 моля C_6H_5OK при т-ре <50°. После окончания р-ции отгоняют избыток CBr_2F_2 и 300 *мл* ацетона, добавляют воду и перегоняют с паром. Слой $C_6H_5OCF_2H$ сушат $MgSO_4$, перегоняют на колонке, выход 28,3%, т. кип. 66—67°/30 *мм*, 139—140°/763 *мм*, $n^{25}D$ 1,4460, d_4^{25} 1,171. В-во стабильно, разлагается 50%-ной H_2SO_4, выделяя фенол и HF. При действии металлич. Na получают C_6H_5ONa и NaF. Э. У.

65007. О синтезе 3-фтор-4-оксифенилуксусной кислоты. **Лок** (Über die Synthese von 3-Fluor-4-oxyphenylessigsäure. **Lock G.**), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 3, 511—516 (нем.)

Автор описывает два новых метода синтеза фармакологически интересной 3-фтор-4-оксифенилуксусной к-ты (I). Первый состоит во взаимодействии с гидразином (II) и KOH 3-фтор-4-метоксифенилглиоксиловой к-ты (III), второй — в р-ции между 3-фтор-4-оксиацетофеноном (IV), морфолином и S и последующем гидролизе образовавшегося тиоморфолида. К смеси 250 *г* $ClCOCOOC_2H_5$ и 250 *г* $AlCl_3$ в 600 *мл* $C_6H_5NO_2$ добавили постепенно 156 *г* *о*-фторанизола в 150 *мл* $C_6H_5NO_2$, через 4 часа смесь вылили на лед, получили этиловый эфир 3-фтор-4-метоксифенилглиоксиловой к-ты (V), выход 84%, т. кип. 125°/0,01 *мм*, т. пл. 20°; семикарбазон, т. пл. 120°. При гидролизе V как щелочью, так и к-той получают III, т. пл. 114° (испр.; из бзл.). Из 6 *г* III и 3 *г* анилина (2 часа, 150°) образовался анил с т. пл. 77° и (из сп.), который нагревали с 25%-ной H_2SO_4 (30 мин., 100°); получили 3-фтор-4-метоксибенальдегид (VI) с т. пл. 31°; оксим, т. пл. 130°. VI может быть получен также из 3-фтор-4-метоксибензилхлорида (VII). Смесь 17,4 *г* VII с р-ром 14 *г* $(CH_2)_6N_4$ в 400 *мл* 60%-ного спирта кипятили, выделили VI в виде соединения с $NaHSO_3$, выход VI 60%, т. кип. 129—132°/11 *мм*, т. пл. 31° (из сп.). 3-Фтор-4-метоксибензойную к-ту (VIII) получили: а) нагреванием 10 *г* III с 40 *мл* конц. H_2SO_4 (10 мин., 100°), выход 7 *г*, т. пл. 211—212° (испр.; из разб. CH_3COOH); б) кипячением VI с водой и избытком Ag_2O. Насыщением р-ра 1 *г* VIII в 10 *мл* пиридина током сухого HCl и нагреванием смеси (2 часа, 200°) получили 3-фтор-4-оксибензойную к-ту, выход 0,8 *г*, т. пл. 161—162° (испр.). 14 *г* VII в 30 *мл* изопропанола нагревали с 13 *г* KCN в 20 *мл* воды (4 часа, 100°); выделили 3-фтор-4-метоксибензилцианид (IX). 3-Фтор-4-метоксифенилуксусную к-ту (X) синтезировали: а) нагреванием (12 час., 100°) смеси 10 *г* IX и 100 *мл* HCl (1 : 1), выход 100 *г*, т. пл. 115—116°; б) постепенным добавлением 17,4 *г* VI к 2,4 *г* Mg и 50 *мл* эфира, выливанием смеси в твердый CO_2 и действием

XUM

на нее разб. NaOH; выход 3 *г*; основной продукт р-ции 3,3′-дифтор-4,4′-диметоксидифенилэтан, выход 11 *г*, т. пл. 95—96° (из сп.); в) кипячением смеси 7,5 *г* V, 15 *г* амальгамы Zn и 30 *мл* 10%-ной HCl 5 час. (после 30 мин. добавили 5 *мл* конц. HCl), выход 1,5 *г*; г) нагреванием смеси 3,2 *г* V, 3 *г* KOH, 20 *мл* этиленгликоля и 2 *мл* II 2 часа, отгонкой при 220° летучих продуктов и дальнейшим нагреванием (2 часа, 220°), выход 1,6 *г*. I получали добавлением к 7,5 *г* V при охлаждении 5 *мл* II· смесь грели 30 мин., затем охладили, внесли 20 *г* KOH и опять постепенно нагрели (180—200°), выход 0,5 *г*, т. пл. 132° (из воды с углем). 50 *г* III с 50 *мл* II грели несколько минут, охладили, добавили 100 *г* KOH, смесь опять нагрели (1,5 часа, 180—200°), получили I, выход 73,5%. 5 *г* X с 22 *г* хлоргидрата пиридина нагревали (3 часа, 200—220°), получили I, выход 3,1 *г*. 1 *г* X нагревали с KOH (180—190°), получили I, выход 0,6 *г*. Смесь 11,5 *г* IV, 10 *г* морфолина и 3,5 *г* S нагревали (3 часа, 170—190°), затем кипятили 5 час. с спирт. р-ром KOH, получили I, выход 57%. Л. К.

65008 К. Практикум по органической химии. В у р м, Б у х а р (Praktická cvičení z organické chemie. V u r m V l a d i m i r, B u c h a r E u g e n. Praha, SPN, 1955, 150 s., 11, 20 Kčs) (чеш.)

65009 К. Руководство к практикуму по органической препаративной химии. Ч е р н ы й, П а л е ч е к (Návody ke cvičeni z organické chemie preparativní. Č e r n y J i ř í, P a l e č e k M i l o š. Praha, SPN, 1955, 150 S., il., 12,50 Kčs.) (чеш.)

65010 К. Реакции и методы исследования органических соединений. Кн. 4. Реакция Иоцича. Б е р г е л ь с о н Л. Д. Молекулярные перегруппировки и внутримолекулярное окисление — восстановление. Д а н и л о в С. Н. Госхимиздат, М., 1956, 319 стр., 12 руб.

65011 К. Роль химии ацетилена в органическом синтезе. М а р т и н - Г у с м а н, Р у б ь о - А л ь б е р о л а (Nuevas aportaciones de la química del acetilino a la síntesis orgánica. M a r t í n G u z m á n G., R u b i o A l b e r o l a A., Madrid, C. S. I. C., 1955, 130 p., 45.00 pes.) (исп.)

65012 К. Ацетилен и его производные. К у н и т и к а (アセチレンとその誘導體, 國近三吾), 共立出版, 182 頁, 300圓, Кёрицу-сюппан, 1954, 182 стр., 300 иен (япон.)

65013 К. Оксикарбонилирование (международный коллоквиум) (L'hydroxycarbonylation, Paris, 31 mai au 5 juin 1954 (Colloq. internat. Centre nat. rech. scient. 56). Paris, service publ. Centre nat. rech. scient., 1955, 103 p., 1000 fr.) (франц.)

65014 К. Линейный бензоизатин, его получение и применение в синтезе производных α-азаантрацена и бензакридина. Ш т е л и н (La benzoisatine, linéaire, sa préparation et son emploi à la synthèse de dérivés α-azanthracéniques et de benzacridines.— Thèse. S t a e h l i n A l e x a n d r e. Chartres, impr. de Durand, 1955, 22 p.) (франц.)

65015 К. Развитие химии металлоорганических соединений в СССР. К у з н е ц о в В. И., М., АН СССР 1956, 222 стр., 9 р. 20 к.

65016 Д. Химизм восстановительного действия скелетного никеля. З д е р и ч (Studies on the chemistry of Raney nickel action. Z d e r i c J o h n A n t h o n y. Doct. diss., Stanford Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1734 (англ.)

Изучено каталитич. действие скелетного Ni при дегидроксилировании (+)-$C_6H_5C(CH_3)(OH)COOC_2H_5$ и деметоксилировании (+)-$C_6H_5C(CH_3)(OCH_3)COOCH_3$ с образованием оптич активных эфиров 2-фенилпропионовой к-ты. Я. К.

65017 Д. Синтез и физико-химическое исследование некоторых производных алифатического ряда с длинной цепью. Б р и н и - Ф р и ц (Synthèse et étude physique de quelques composés aliphatiques à longue chaîne. B r i n i - F r i t z M a t h i l d e. Thèse. Sci. phys., Strasbourg, 1954), Bibliogr. France, 1955, **144**, № 47, Suppl. thèses, 1954, № 10, 162 (франц.)

65018 Д. I. Превращение олефинов в оксибензоаты под действием *цис*-присоединения. II. *Цис*-эффект в циклопентановой системе. Х е н д р и к с о н (I. Conversion of olefins to hydroxy benzoates by perbenzoic acid with overall cis addition. II. The cis effect in the cyclopentane system. H e n d r i c k s o n Y n g v e G u s t. Doct. diss. Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2012 (англ.)

65019 Д. Синтез и реакции алленов и ацетиленов. П ф е й ф е р (Syntheses and reactions of allenes and acetylenes. P f e i f e r C h a r l e s R i c h a r d. Doct. diss., Univ., Maryland, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 979—980 (англ.)

65020 Д. Новый метод получения гексапентаенов. К а д ь о (Nouvelle méthode de préparation d'exapentaènes. C a d i o t P a u l. Autorésumé thèse. doct. phys. Univ. Paris, 1955), Ann. Univ. Paris, 1955, **25**, № 4, 588—591 (франц.)

65021 Д. Превращения двутретичных гликолей ацетиленового ряда под влиянием солей ртути. Ф а б р и ц ы А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1956

65022 Д. Изучение энантола. П и ж р о л ь (Contribution à l'étude de l'oenanthol. P i g e r o l C h a r l e s. These, Ing.-doct., Paris, 1954), Bibliogr. France, 1955, **144**, № 47, Suppl. thèses, 1954, № 10, 161 (франц.)

65023 Д. I. Реакции присоединения к 1,4-хинонмоносульфимидам. II. Превращение хинонмоноимидов в бензофураны. У и т а к е р (I. Addition reactions of 1,4-quinonemonosulfonimides. II. The conversion of quinone monoimides to bensofurans. W h i t a k e r L e r o y. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2023 (англ.)

65024 Д. К химии 9-окси-, 9-аминоарилпроизводных акридина. К а з а р и н о в а Н. Ф. Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1956

65025 Д. Исследования в области производных тиазолидина. В л а д з и м и р с к а я Е. В. Автореф. дисс. канд. фармацевт. н., Моск. фармацевт. ин-т, Львов, 1956

65026 Д. Характерные реакции производных тиазолидина. М а к у х а М. П. Автореф. дисс. канд. фармацевт. н., Моск. фармацевт. ин-т, Львов, 1956

См. также раздел *Промышленный органический синтез* **и рефераты**: Общие методы 64817, 65369, 65371. Соединения алифатич. 64280, 64692, 64797, 65182, 65200, 65201, 65206, 65624, 65630, 65634, 65948, 65949, 66038, 67005; алициклич. 65050; ароматич. 64225, 64281, 64689, 64693, 64781, 64782, 64786, 64791, 64809—64812, 65185, 65302, 65378, 65601, 65629, 65633, 65636, 66234, 66399, 66400, 66401; гетероциклич. 64553, 64784, 64807, 64818, 65081, 65084, 65184, 65364, 65628, 65639, 66232, 66245, 66405, 66406, 66445, 67005; 18905 Бх; элементоорганич. 64685, 64785, 64860, 65060, 65627, 65670; с мечеными атомами 64420, 64815, 64868.

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

65027. Действие пиридина на гексанитрат D-маннита. Б р а у н, Х е й у о р д (The action of pyridine on D-mannitol hexanitrate. B r o w n J. R., H a y-

XUM

w a r d L. D.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 12, 1735—1745 (англ.)

При взаимодействии (3—24 часа, 30±5°) гексанитрата D-маннита (I) и избытка пиридина (II) образуется газ (NO 16,5—18,5%; N_2O 63,6—56,5%; N_2 17,4—22%); после разбавления водой выделяют 69—77,8% 1,2,4,5-пентанитрата D-маннита (**III**) и нитрат пиридиния (0,41 моля на 1 моль I). Разработан колич. метод определения NO по ур-нию: $NO + O_2 + Hg \rightarrow HgNO_3$, точность 1,5%. В других продуктах вероятно присутствие глутаконового альдегида. В 0,368 *M* р-ре I в II ~2 молей II расщепляются с раскрытием цикла при полной денитрации 0,25 моля I и образовании 0,75 моля **III**. Источником протонов, замещающих ион нитрония при O-атоме у $C_{(3)}$, являются следы активного H, остающиеся в **II** после перегонки над BaO. **III**, т. пл. 81—82° (из водн. сп.), [α] *D* + 47,7° (*c* 4,426; сп.). Ср. РЖХим, 1956, 50851. В. З.

65028. Образование муравьиной кислоты при окислении углеводов тетраацетатом свинца. Перлин (Production of formic acid during oxidation of carbohydrates with lead tetraacetate. P e r l i n A. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5505—5508 (англ.).

Муравьиная к-та (I), образующаяся при окислении тетраацетатом Pb (II) в лед. CH_3COOH углеводов с тремя смежными гидроксильными группами, в свою очередь окисляется II до CO_2. I в присутствии CH_3COOK (**III**) окисляется настолько быстро, что по выделению CO_2 можно проследить кинетику окисления углеводов. Найдено, что 2,3-*цис*-диол (метилманнозид) окисляется быстрее 3,4-*цис*-диола (метилгалактозид), а последний окисляется быстрее трансдиола (метилглюкозид). Обнаружено, что расход II при окислении гексозидов превышает кол-во выделяющегося CO_2 вследствие образования формильных эфиров углеводов за счет образующейся при окислении I. В 90%-ной CH_3COOH формилирование не происходит, однако имеет место дальнейший окислительный распад углеводов до CO_2. Так как при окислении метилпиранозидов арабинозы, ликсозы и ксилозы, не имеющих свободного первичного гидроксила, расход II соответствует кол-ву выделяющегося CO_2, т. е. не имеет места формилирование, то очевидно, что в случае гексозидов формилирование происходит по $C_{(6)}$. Окисление проводили в респирометре Варбурга (Umbreit W. W., Burris R. H., Stauffer J. F., «Manometric Techniques and Tissue Metabolism», USA, Minneapolis, 1949). 1,0 *мл* лед. CH_3COOH, содержащей 0,045 ммоля II и 0,2 ммоля III, смешивали с р-ром 0,0078 ммоля метиларабопиранозида в 0,2 *мл* лед. CH_3COOH. Кол-во выделившегося за 20 час. CO_2 соответствовало 0,0075 ммоля I. Расход II определен иодометрически и составил 3,06 моля на 1 моль углевода. И. Л.

65029. Окисление фосфатов гексоз периодатом. Моррисон, Раузер, Стоц (Periodate oxidation of hexose phosphates. M o r r i s o n M a r t i n, R o u s e r G e o r g e, S t o t z E l m e r), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5256—5158 (англ.)

Изучено хроматографически действие $NaJO_4$ (I) на 6-фосфат-D-глюкозы (II), 6-фосфат-D-фруктозы (**III**), 1,6-дифосфат-D-фруктозы (**IV**), 1-фосфат-D-глюкозы (**V**) и α-фосфат глицерина (**VI**). Продукт окисления (ПО) **V** имеет одинаковое значение R_f с ПО **VI**. Гидроксиламиновая проба на наличие сложного эфира положительна лишь с ПО **II**, **III** и **IV**. Фермент дегидрогеназа триозофосфата реагирует с ПО **V** и фосфатом гликолевого альдегида очень медленно, а с ПО **II**, **III** и **IV** — быстрее, чем с 3-фосфатом синтетич. DL-глицеринового альдегида. Повидимому, **II**, **III**, **IV** и **V** окисляются в циклич. форме. Метод окисления I фосфатов углеводов позволяет установить хроматографически положение эфирной группы. Условия окисления см. РЖХим, 1955, 29233, хроматографирование на бумаге в нисходящем токе. Р-рители: *трет*-бутиловый спирт-пикриновая к-та-вода и изопропиловый эфир-HCOOH-вода (Hanes, Isherwood, Nature, 1949, **164**, 1107) либо *изо*-масляная к-та, насыщ. водой; проявление р-ром 1 *г* $(NH_4)_2MoO_4$, 5 *мл* 60%-ной $HClO_4$ и 10 *мл* 1 н. HCl в 100 *мл* воды. И. Л.

65030. Деградация в ряду альдоз через посредство *бис*-(этилсульфонил)-производных. Хаф, Тейлор (Descent of the aldose series via *bis*-(ethylsulphonyl)-derivatives. H o u g h L., T a y l o r T. J.), Chemistry and Industry, 1954, № 20, 575—576 (англ.)

Исследовано применение метода деградации *бис*-этилсульфонилпроизводных альдоз действием водн. NH_3 по способу Фишера (РЖХим, 1956, 6892). Окислением диэтилтиоацеталя D-ксилозы надпропионовой к-той (НПК) получен кристаллич. дисульфон (I), т. пл. 109—111°, [α] *D* + 23,8° (в CH_3OH), R_f 0,72 (бутанол-пиридин-вода, 10 : 3 : 3), деградация которого водн. NH_3 или амберлитом (IR-4B) в течение 48 час. (pH 9—10) приводит к образованию D-треозы и *бис*-(этилсульфонил)-метана, кристаллизующегося из реакционной смеси. Расщепление цепи между $C_{(1)}$ и $C_{(2)}$ можно объяснить катионоидным характером $C_{(2)}$. I не дает характерных р-ций на двойную связь (не обесцвечивает р-р Br_2 в $CHCl_3$, не дает окраски с $C(NO_2)_4$), что, вероятно, можно объяснить отсутствием анионоидного характера у $C_{(1)}$. Наличие двойной связи доказано гидрированием I со скелетным Ni в 95%-ном спирте, приводящим к дигидропроизводному, т. пл. 111—113°, [α]*D* + 28,6° (в CH_3OH), R_f 0,65. Окисление I требует 3 моля $NaJO_4$ и приводит к образованию: 1 моля CH_2O, 2 молей HCOOH и 1 моля к-ты, являющейся, повидимому, енольной формой *бис*-(этилсульфонил)-ацетальдегида (**II**). Окисление НПК диэтилацеталей D-арабинозы и 3-дезокси-D-глюкозы приводит к образованию двух дисульфонов соответственно: с т. пл. 118—120°, [α] *D* — 57,8°, R_f 0,72, и с т. пл. 172—174°, R_f 0,63, расщепляемых водн. NH_3 соответственно в D-эритрозу и 2-дезокси-D-рибозу. Окислением диэтилтиоацеталя D-маннозы получены в-ва, описанные Фишером и Мак-Дональдом, одно из которых не растворимо в воде и кристаллизуется из реакционной смеси (**III**), т. пл. 119—121°, в то время как другое выделяется из р-ра в виде бесцветного сиропа (**IV**), [α]*D* — 11,5° (CH_3OH), R_f 0,57. **III** не содержит двойной связи; его окисление требует 4 моля $NaJO_4$ и приводит к образованию 1 моля CH_2O, 3 молей HCOOH и 1 моля **II**. В присутствии следов щелочи **III** очень быстро расщепляется с образованием D-арабинозы (**V**). При нагревании с водой **III** превращается в **IV**, который при действии водн. NH_3 также дает **V**. Превращение **IV** в **V** при нагревании (95—100°) с водой не доходит до конца вследствие образования неизвестной к-ты. Г. К.

65031. Корхсуларин, новое горькое вещество из семян джута. Часть II. 2-Дезокси-D-рибоза из корхсуларозы. Халик, Ахмед (Corchsularin, a new bitter from jute seeds. Part II. 2-Deoxy-D-ribose from corchsularose. K h a l i q u e M. A., A h m e d M o f i z u d-d i n), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 8, 510—512 (англ.)

Диацетат корхсуларозы $C_{10}H_{16}O_6$ (0,4 *г*, т. пл. 123—124°) деметилирован (130—140°, 3 часа) действием HJ в $(CH_3CO)_2O$ (I), получено 0,2 *г* иодкорхсуларозы (II), т. пл. 120—121°. **II** при окислении CrO_3 в I дала DL-иодянтарную к-ту, что доказывает положение атома J в **II** при $C_{(3)}$. При

гидролизе **II** 10%-ным р-ром KOH получена 2-дезокси-D-рибоза. Часть **I** см. РЖХим, 1955, 40289. И. Л.

65032. Исследование о формах аллозы и ее фенилозазона. Вулфром, Шумакер, Исбел, Хьюмоллер (Observations on the forms of allose and its phenylosazone, Wolfrom M. L., Schumacher J. N., Isbell H. S., Humoller F. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5816—5817 (англ.)

β-D-(**I**) и β-L-аллоза (**II**) существуют в 2 кристаллографически и рентгенографически различных модификациях. **I**, т. пл. 128—129°, при хранении превращается в форму с т. пл. 141°, без изменения направления мутаротации; **II** при хранении не меняет т-ры плавления, но в контакте со свежим препаратом **II** превращается в форму с т. пл. 141° и рентгенограммой (РТГ), идентичной с РТГ **I**, т. пл. 141°. Перекристаллизация **II** с т. пл. 141° из водн. спирта понижает т. пл. до 130—131°, РТГ идентична с РТГ **II**, т. пл. 128—129°. DL-Аллоза, полученная перекристаллизацией смеси равных кол-в **I** и **II** с т. пл. 141°, имеет т. пл. 180°; тонкие иглы; РТГ отличается от РТГ **I** и **II**. DL-аллоза, следовательно, является истинным рацемич. соединением. Фенилозазон DL-аллозы (рибогексозазон) с т. пл. 177—180° также является рацемич. соединением: его РТГ отличается от РТГ фенилозазонов **I** и **II** с т. пл. 162—163°. Хорошие РТГ могут быть получены только со свежими кристаллами озазонов. Приведена таблица (главные межплоскостные расстояния из порошковых РТГ диморфных форм **I** и **II**, DL и их фенилозазонов). Л. М.

65033. Спектроскопические исследования сахаров в ультрафиолетовых лучах. Сообщение III. Влияние едкого натра на галактозу. Равновесие между кольцевой, цепной и гидратной формами глюкозы и галактозы. Петюли, Мейкснер (UV-spektroskopische Untersuchungen an Zuckern. III. Mitteil.: Die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Galaktose. Über das Gleichgewicht zwischen Ring-, Ketten- und Hydratform von Glucose und Galaktose. Petuely Friedrich, Meixner Norbert), Chem. Ber., 1955, **88**, № 7, 995—1006 (нем.)

При помощи УФ-спектров поглощения исследовалось влияние едкого натра на галактозу (**I**). Изменения спектра **I** аналогичны изменениям спектра глюкозы под действием NaOH. В водн. р-ре **I** от 2200 до 3000 A не наблюдается никаких максимумов поглощения и отсутствует альдегидная форма. В спектре смеси равных объемов 0,5 *M* **I** и 0,5 н. NaOH через 3—5 сек. после смешения появляется максимум при 2730 A. Более медленно появляется широкая полоса при 3125 A. Полоса поглощения 2730 A постепенно уменьшает свою интенсивность, начиная с момента смешения, и через 7 мин. полностью исчезает, а интенсивность полосы поглощения при 3125 A постепенно увеличивается и достигает максимума через 7 мин При нейтр-ции р-ра обе полосы исчезают через 2 мин. Полоса 2730 A приписана хромофору карбонильной группы, который образуется при действии 0,5 н. NaOH чрезвычайно быстро и соответствует гидрату альдегидной формы **I** по аналогии с глюкозой. Использовав значение $\varepsilon = 32{,}5$ для пентаацетилальдегидгалактозы и $\varepsilon = 32{,}5$ для пентаацетилальдегидглюкозы, авторы определили, что **I** содержит 0,36%, а глюкоза 0,24% альдегидной формы. При нейтр-ции через 2 мин. максимум 3125A смещается к 2600A. Полоса 3125A непосредственно связана с ендиолитом **I**, возникающим при ендиолизации альдегидной формы **I**. Равновесие между кольцевой, гидратной и альдегидной формами наступает весьма медленно. При окислении реактивом Тильманса разрывается двойная связь C = C и образуется новый хромофор, дающий такое же поглощение, как и при р-ции ендиолизации. Приведена подробная схема предполагаемых при этом р-ций. При растворении глюкозы в 0,5 н. NaOH наблюдаются аналогичные изменения, проявляющиеся в УФ-спектрах поглощения таким же образом. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 3638. Е. П.

65034. Действие аммиака на ацетильные и бензоильные производные моносахаридов. Получение диамидов ликсозы. Дёлофё, Деферрари (Acción del ámoniaco sobre derivados acetilados y benzoilados de los monosacáridos. Obtención de las lixosa diamidas. Deulofeu Venancio, Deferrari Jorge O.), Anais Acad. brasileira cienc., 1954, **26**, № 1, 69—74 (исп.)

Изучалось взаимодействие ацетильных и бензоильных производных D-ликсозы (**I**) с 16%-ным р-ром NH_3 в CH_3OH с образованием альдозодиамидов. Из 5 *г* тетраацетил-α-**I** и 150 *мл* р-ра NH_3 в CH_3OH (24 часа, ~20°) получен диацетамид **I**, $CH_2OH(CHOH)_3CH(NHCOCH_3)_2$, выход 46%, т. пл. 232—233° (из 80%-ного сп.), $[\alpha]^{18}D - 10{,}3°$ (*c* 0,626; вода). Аналогично, из 5 *г* нитрила пентабензоилгалактоновой к-ты и 125 *мл* р-ра NH_3 в CH_3OH образуется дибензамид **I** (**II**), выход 30,5%, т. пл. 244—245° из воды), $[\alpha]^{29} D + 4{,}6°$ (*c* 0,643; пиридин). **II** получен в тех же условиях из тетрабензоил-α-**I** (выход 30%) и из дибензамида 5-бензоил-**I**; в последнем случае применение р-ра NH_3 в спирте (10,5% NH_3) не обеспечивало аммонолиза при $C_{(5)}$. Э. Г.

65035. Нитраты углеводов. Часть II. Получение и реакции нитратов, сульфонатов, сульфинатов и других сложных эфиров 4, 6-бензилиден-α-D-метилглюкозида. Ханиман, Морган (Sugar nitrates. Part II. The preparation and reactions of some nitrates, sulphonates, sulphinates, and other esters of methyl 4 : 6-O-benzylidene-α-D-glucoside. Honeyman John, Morgan J. W. W.), J Chem. Soc., 1955, Nov., 3660—3674 (англ.)

Синтезирован ряд сложных эфиров 4, 6-бензилиден-α-D-метилглюкозида (**I**) и 4, 6-этилиден-α-D-метилглюкозида (**II**). 2,3-Динитраты **I** и **II** при кипячении с NaJ в ацетоне образуют 3-нитраты-**I** и **II**. Прежняя схема р-ции динитрата с NaJ (см. часть **I**, J Chem. Soc., 1952, 2778) не подтверждается; предложена новая схема р-ции: $2 \rangle CHONO_2 + 2NaJ \rightarrow 2 \rangle CHONa + 2NO_2J$; $2 \rangle CHONa + 2CH_3OH \rightarrow 2 \rangle CHOH + 2CH_3ONa$; $2NO_2J + 2NaJ \rightarrow 2NaNO_2 + 2J_2$; $J_2 + 2CH_3ONa \rightarrow CH_2O + 2NaJ + CH_3OH$. Способность реагировать с р-ром NaJ понижается в ряду 2,3-динитраты-**I** и **II** > 2-сульфонат-3-нитрат-**I** > 2-ацетат-3 нитрат-**I** > 3-нитрат-**I**. 2,3-Ди-(*n*-толуолсульфонаты)-**I** и **II**, 2,3-ди-(метансульфонат)-**I** и 2,3-диацетат-**I** не реагируют с NaJ. При действии р-ра CH_3ONa в CH_3OH на холоду на 2,3-динитрат-**I**, 3-нитрат-**I** и 2-(*n*-толуолсульфонат)-3-нитрат-**I** отщепляется эфирная группа у $C_{(2)}$, но не отмечено образование **I** и 2, 3-ангидро-4, 6-бензилиден-α-D-метилаллозида (**III**). В случае 3-нитрата-**I** частично происходит миграция ONO_2-группы с образованием 2-нитрата-**I**. Гидролиз кипячением с р-ром CH_3ONa приводит к образованию **I** и **III**, выходы падают в ряду 3-нитрат-**I** > 2-(*n*-толуолсульфонат) - 3-нитрат -**I** > 2,3-динитрат-**I**. 2-Нитрат-3-(*n*-толуолсульфонат)-**I** при всех условиях образует только **III**. При гидролизе 2,3-дисульфонатов-**I** сперва удаляется сульфогруппа у $C_{(2)}$, затем образуется **III**. **I** с бензосульфинатом Na в среде $(CH_3CO)_2O$ (18 час., 100°) образует 2,3-ди-(бензолсульфинат)-**I**; с 2,3-диацетатом-**I** р-ция заканчивается за 30 мин. Гидролизом

XUM

2,3-ди-(*п*-бензолсульфината)-I получен I. Действием $SOCl_2$ на I в пиридине получен нестойкий 2, 3-сульфит-I, превращающийся в присутствии следов к-ты в α-метилглюкозид. 2,3-Ди-(хлорацетаты) I и II, полученные действием $(CH_2ClCO)_2O$ и $CH_2ClCOONa$, при гидролизе дали I и II. Взаимодействием II с $CHCl_2COOCl$ и CCl_3COOCl получены только моноэфиры с низким выходом. Из 10 *г* I образуется 8,8 *г* 2,3-динитрата-I, т. пл. 124—125°, $[\alpha]^{17}D$ + 87,8° (*c* 1,1); из 70 *г* I — 103 *г* 2,3-ди-(метансульфоната)-I, т. пл. 188—189°, $[\alpha]^{20}D$ + 49° (*c* 1,4); из 10 *г* I — 10,5 *г* 2, 3-сульфита-I, т. пл. 192—193°, $[\alpha]^{22}D$ + 148,4° (*c* 0,9); из 5,6 *г* I — 6,15 *г* 2,3-ди-(бензолсульфината)-I, т. пл. 115—116°, $[\alpha]^{20}D$ +44,1° (*c* 1,3); из 5 *г* I — 5,9 *г* 2,3-ди-(хлорацетата)-I, т. пл. 147°, $[\alpha]^{20}D$ +67,3° (*c* 1,1). Из 14,8 *г* 2,3-ди-(метансульфоната)-I — 4,3 *г* 3-метансульфоната-I, т. пл. 142—143°, $[\alpha]^{17}D$ +90° (*c* 1,0); из 1,5 *г* 3-метансульфоната-I — 1,34 *г* 2-нитрат-3-метансульфоната-1, т. пл. 185°, $[\alpha]^{18}D$ +75° (*c* 1,0). Из 5 *г* II получили 5,95 *г* 2,3-диацетата-II, т. пл. 81, $[\alpha]^{26}D$ +117° (*c* 1,0); из 10 *г* II — 12 *г* 2,3-ди-(хлорацетата)-II, т. пл. 75—76°, $[\alpha]^{22}D$ +104° (*c* 1,1); из 5 *г* II — 0,2 *г* моно-(дихлорацетата)-II, т. пл. 201°; из 4,4 *г* II — 0,76 *г* моно-(трихлорацетата)-II, т. пл. 206—207°, $[\alpha]^{20}D$ + 110° (*c* 1,0). Из 10 *г* 2,3-ди-(*п*-толуолсульфоната)-I, 1,27 *г* 3- (*п*-толуолсульфоната) -I, т. пл. 164°, $[\alpha]^{23}D$ +32,5° (*c* 0,9). Из 0,94 *г* 3-(*п*-толуолсульфоната)-I — 0,73 *г* 2-нитрат-3-(*п*-толуолсульфоната)-I, т. пл 155—156°, $[\alpha]^{18}D$ + 45,4° (*c* 1,0). Из 6,3 *г* 2,3-динитрата-I — 0,86 *г* 3-нитрата-I, т. пл. 174°, $[\alpha]^{22}D$ + 113,5° (*c* 1,0) и 0,35 *г* 2-нитрата-I, т. пл. 136°, $[\alpha]^{24}D$ + 109,6° (*c* 0,57). Из 6,3 *г* 2,3-динитрата-I гидролизом в присутствии 2,8 *г* *о*-фенилендиамина получено 0,11 *г* хиноксалинового 2,3-*бис*-(дезокси)-2,3-диоксо-I, $C_{20}H_{18}O_4N_2$, т. разл. 230—240°, $[\alpha]^{18}D$ —90° (*c* 0,3). Из 3-нитрата-I получены: 2-ацетат-3-нитрат-I (1,83 *г* из 2 *г*), т. пл. 110°, $[\alpha]^{18}D$ + 83,7° (*c* 1,0); 2-*п*-толуолсульфонат-3-нитрат-I (1,15 *г* из 1 *г*), т. пл. 161—162°, $[\alpha]^{16}D$ + 59° (*c* 0,9); 2-метансульфонат-3-нитрат-I (5,82 *г* из 5 *г*), т. пл. 129—130°, $[\alpha]^{15}D$ + 68,8° (*c* 1,0); 2-метил-3-нитрат-I (3 *г* из 3 *г*), т. пл. 116—117°, $[\alpha]^{20}D$ + 83,7° (*c* 1,0). Из 2 *г* 2-метансульфонат-3-нитрата-I (с NaJ в ацетоне, 100°) получено 1.31 *г* 2-метансульфоната-I, т. пл. 132—133°, $[\alpha]^{23}D$ + 72° (*c* 1,2). Из 2 *г* 2,3-динитрата-I с 2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в пиридине (100°) получено 0,05 *г* 2,3-диоксима 2,3-*бис*-(дезокси)-2,3-диоксо-I $C_{14}H_{16}O_6N_2$, возгоняется при 170—180°, разл. при 180°. [α] определяли в $CHCl_3$; кристаллизация — из петр. эфира. Часть I см. J. Chem. Soc., 1952, 2778.

И. Л.

65036. Синтез аминосахаров посредством частичного гидрирования аминонитрилов. Кун, Киршенлор (Synthese von Aminozuckern durch Halbhydrierung von Amino-nitrilen. Kuhn. Richard, Kirschenlohr W.), Angew. Chemie, 1955, 67, № 24, 786 (нем.)

Предложен новый способ синтеза аминосахаров (АС) посредством каталитич. гидрирования аминонитрилов (АН); метод применим и к дисахаридам. Образующаяся из АН циклич. форма гликозиламина при действии разб. HCl (к-ты) отщепляет NH_4Cl с образованием хлоргидрата АС. При наличии бензиламиногруппы второй моль H_2 расходуется на образование толуола. Из р-ра 5 *г* L-арабинозы, 5 *мл* бензиламина и 2,5 *мл* безводн. HCN в 12 *мл* абс. спирта выпадает нитрил N-бензил-L-глюкозаминовой к-ты (I) выход 88%, т. пл. 130—132°. Р-р I в 150 *мл* 0,5 н. HCl (к-ты) гидрируют с 0,8 *г* PdO 60 мин., выход L-глюкозамина 60%. Аналогично из D-ксилозы, D-ликсозы, D-глюкозы, D-галактозы и 3-β-D-галактозидо-D-арабинозы получены 2-дезокси-2-аминосахара с удлинением С-цепи. И. Л.

65037. N-Замещенные гликозиламины. Часть V. Ацетаты и бензоаты. Дуглас, Ханиман (N-Substituted glycosylamines. Part V. Acetates and benzoates. Douglas J. G., Honeyman John), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3674—3681 (англ.)

Синтезированы ацетаты (А) и бензоаты (Б) ряда N-арилзамещ. альдозиламинов (АА); пиранозная структура А и Б доказана их синтезом из ацетобромпиранозидов или превращением при гидролизе в соответствующие пиранозные формы ацетатов и бензоатов моносахаридов. N-Фенил- и N-*п*-толил-АА получали из равных весовых кол-в углевода и амина кипячением в спирте или воде, а также на холоду в р-ре 0,001 н. H_2SO_4. N-*п*-Нитрофенил-АА синтезировали из *п*-нитроанилина и моноз (Weygand, Chem. Ber., 1951, 84, 594), в случае ксилозы выделен лишь один изомер, т. пл. 191°, $[\alpha]^{20}D$ + 289° (*c* 0,5; пиридин). N-*п*-Нитрофенил-D-рибозиламин, выход 70%, т. пл. 178°, $[\alpha]^{20}D$ + 349° (*c* 0,4; пиридин). Ацетилированием в пиридине получены: 2,3,4,6-тетраацетаты N-фенил-D-маннозиламина, т. пл 127°, $[\alpha]^{16}D$ — 103,1° (*c* 0,5; хлф.), и N-*п*-толил-D-маннозиламина, т. пл. 118—140°, $[\alpha]^{20}D$ — 12,4 (*c* 1,0; хлф.); 2,3,4-триацетаты N-*п*-нитрофенил-D-ксилозиламина, выход 86%, т. пл. 209—211°, $[\alpha]^{17}D$ — 11,5° (*c* 1; хлф.). Тетраацетат N-*п*-толил-β-D-глюкозиламина (I) нитровали (—70°) смесью 95%-ной HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$ (1 : 4), 5 *г* полученного тетраацетата N-(2-нитро-*п*-толил)-D-глюкозиламина повторно обработали в р-ре лед. CH_3COOH нитрующей смесью 1 : 5 сперва при 0°, затем на паровой бане Получили 5,1 *г* тетраацетата нитро-N-(2-нитро-*п*-толил)-D-глюкозиламина, т. пл. 157—159°, $[\alpha]^{17}D$ — 51,6° (*c* 1; хлф.). Нитрованием I р-ром HNO_3 в $CHCl_3$ получили тетраацетат нитро-N-2,6-динитро-*п*-толил)-D-глюкозиламина, выход 90%, т. пл. 170—171°, $[\alpha]D$ — 58,4° (*c* 1; хлф.). Бензоилированием в пиридине получены 2,3,4,6-тетрабензоаты: N-*п*-нитрофенил-β-D-глюкозиламина, выход 76%, т. пл. 205—207°, $[\alpha]^{20}D$ — 33,3° (*c* 1; хлф), —4,3° (*c* 0,7; пиридин), его α-аномера, т. пл. 246—248°, $[\alpha]^{18}D$ + 166,4° (*c* 0,7; пиридин), N-*п*-нитрофенил-D-маннозиламина, выход 92%, т пл. 120°, $[\alpha]^{16}D$ — 124° (*c* 0,9; хлф.), и N-*п*-толил-D-галактозиламина, т. пл. 190°, $[\alpha]D$ + 101,2° (*c* 1; хлф.); 2,3,4-трибензоаты N-*п*-толил-D-рибозиламина, выход 64%, т. пл. 183—184°, $[\alpha]^{17}D$ + 28,5° (*c* 1; хлф.), N-*п*-нитрофенил-L-арабинозиламина, выход 43%, т. пл. 113—116°, $[\alpha]^{20}D$ + 117° (*c* 0,9; хлф.), и N-*п*-нитрофенил-D-ксилозиламина, выход 80%, т. пл. 152—156°, $[\alpha]^{19}D$ +100° (*c* 1; хлф.). 1-Дезокси-1-*п*-толиламино-D-фруктозу конденсировали с ацетоном в присутствии конц H_2SO_4 и после нейтр-ции полученного бисульфата конц. NH_4OH выделили 1-дезоксимоно-изопропилиден-1-*п*-толиламино-D-фруктозу (II), выход 80%, т. пл. 120—124°, $[\alpha]^{1}D$ — 89,3° (*c* 1; сп.); оксим II, т. пл. 132—134°, $[\alpha]^{21}D$ — 26,6° (*c* 1; сп.). Взаимодействием II с фенилгидразином получили изопропилиден-D-глюкозазон, т. пл. 186,5—188,5°, $[\alpha]^{19}D$ + 6° (*c* 0,4; сп.). Часть IV, см. J. Chem Soc., 1952, 4147. И. Л.

65038. Исследования в области синтеза дисахаридов с глюкозидной связью 1—4. Роговин З. А., Новикова Л. И., Науч.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, вып. 2, 12—16

С целью синтеза дисахаридов (ДС) с глюкозидной связью 1—4 конденсировали в присутствии Ag_2O ацетобромглюкозу (I) с 2,3-диацетил-6-(трифенилметил)-глюкозой (II) в $CHCl_3$ и с 2,3-диацетилглюкозой (III) в диоксане. Конденсация I со II не происходила, реакционная смесь содержала II и тетраацетилглюкозу (в результате гидролиза I). Смесь продуктов взаимодействия I с III содержала не растворимые в горячей воде ДС, не реагирующие с $(C_6H_5)_3CCl$, т. е. не содержащие связей 1—4. И. Л.

65039. Низкомолекулярные углеводы водорослей. IV. Исследование *Pelvetia canaliculata*. Линдберг, Паю (Low-molecular carbohydrates in

XUM

algae. IV. Investigation of Pelvetia canaliculata. Lindberg Bengt, Paju Julius), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 5, 817—820 (англ.)

При исследовании углеводов бурой водоросли *Pelvetia canaliculata* найдены: 1,3% D-маннита (**I**), 0,85% D-волемита (**II**), т. пл. 152—153° (из CH_3OH), 0,2% смеси моноглюкозидов: 1-β-глюкопиранозил-D-маннита (**III**) и 1 (или 7)-β-D-глюкопиранозил-D-волемита (**IV**). Выделены также 1,6-ди-β-глюкозил-D-маннит (**V**) и 1,7-ди-β-глюкопиранозил-D-волемит (**VI**); хроматографией обнаружено присутствие сахарозы (**VII**) (с помощью R_f и цветных р-ций), глюкозы (**VIII**) и фруктозы (см. сообщение III, РЖХим, 1954, 41232). 630 *г* измельченных водорослей извлечено эфиром (2 дня) и CH_3OH (16 дней). Метанольный экстракт упарен досуха в вакууме, р-р остатка в воде осажден $(CH_3COO)_2Pb$, избыток Pb из фильтрата удален H_2S. Р-р пропущен через амберлит IR 120 и 4B и упарен досуха, выход сиропа 19,1 *г*. Р-р 9,55 *г* сиропа в 100 *мл* 1%-ного спирта влит на колонку с C/целитом (35 × 4,5 *см*), колонка вымыта 3 *л* 1%-ного спирта, затем 4 *л* водн. спирта от 1 до 25%, отдельные фракции исследованы хроматографией на бумаге (р-рители: бутанол-спирт-вода; 4:1:5 и этилацетат-CH_3COOH-вода; 3 : 1 : 1). Выход главных фракций, в порядке их вымывания: **I** 3,4 *г*; **I** и **II** 1,7 *г* (в равных долях); **II** 2,2 *г*; **III** 0,1 *г*; **III** и **IV** 0,5 *г*; **IV** 0,1 *г*; смесь нескольких в-в (в том числе **VII**); **V** 0,03 *г*; **V** и **VI** 0,05 *г*; **VI** 0,03 *г*. В р-ре буры **I** и **II** показали правое вращение. Т. пл. **III** 137—139° (из водн. CH_3OH); смешанная проба с **III** из *Fucus vesiculosus* не дала депрессии. Хроматографически чистые препараты **III** и **IV** получены при разделении на колонке с углем, или на плотной фильтровальной бумаге (ватман 3 ММ, с тремя последовательными проявлениями по 24 часа смесью этилацетат-CH_3COOH-вода). **IV** получен также самопроизвольной кристаллизацией р-ра смеси **III** и **IV** в водн спирте, т. пл. 182—184° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 17° (*c* 2; вода). При гидролизе **IV** получены **VIII** и **II** (1 : 1,2), анализ **IV** соответствовал моногидрату. При окислении **IV** $NaJO_4$ (∼ 20°, pH 3,9, 12 час.) израсходовано 7,1 моля $NaJO_4$ и выделено 5,1 моля HCOOH. Фракция **V** после хроматографии на бумаге в различных р-рителях оказалась идентичной **V** из *Fucus vesiculosus* и дала после гидролиза **I** и **VIII**. После гидролиза аморфного **VI** получены **VIII** и **II** (2 : 1 1). При окислении **VI** аналогично **IV** израсходовано 5,87 моля $NaJO_4$ и выделено 3,76 моля HCOOH; эти данные показывают, что в-во не чистое, $[\alpha] D$ — 13° (*c* 2; вода). А Л.

65040. Исследование полифруктозанов. XXXVII. Об алопекурине Р. Шлубах, Хольцер, Гасман (Untersuchungen über Polyfructosane. XXXVII. Über das Alopecurin P. Schlubach Hans Heinrich, Holzer Klaus, Gassmann Luis), Liebigs Ann. Chem., 1954, **587**, № 2, 107—110 (нем.)

Исследованы фруктозаны лугового растения *Alopecurus pratensis*. После отделения протеидов полисахариды осаждали спиртом, подвергали ацетилированию с последующим многократным осаждением спиртом до $[\alpha]^{20}D$ + 18,0°. После отщепления ацетильной группы уд. вращение полисахарида —37,5°; р-р Фелинга не восстанавливает. Степень полимеризации (исходя из вискозиметрич. определений мол. веса) равняется 18 (K_M = $3{,}7 \cdot 10^{-4}$). Продолжительность расщепления инвертазой 720 мин. Продукт кислого гидролиза метилированного соединения ($[\alpha]^{20} D$—50,7°) разделен на колонке с силикагелем на фракции: I) 3,4-диметилфруктоза, II) 1,3,4-триметилфруктоза и III) 1,3,4,6-тетраметилфруктоза. Отношение I : II : III = 1 : 19 : 1, таким образом, молекула полисахарида состоит из 21 остатка фруктозы, соединенных в положении 2,6. Полимер назван алопекурином Р. Сообщение XXXVI см. РЖХим, 1955, 29077. Р. Ш.

65041. Углеводы головок подсолнечника. Бишоп (Carbohydrates of sunflower heads. Bishop C. T.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 10, 1521—1529 (англ.)

Из корзинок подсолнечника (золы 11,95%) спиртом + + C_6H_6 (1 : 2) удаляют 12,7% восков и пигментов, затем последовательно извлекают: пектин (**I**) — 22-кратным кол-вом водн. р-ра NH_4-оксалата и щавелевой к-ты (содержание обоих по 0,25%, 75°, 1,5 часа) и полисахариды (ПС) — 20-кратным кол-вом 5%-ного р-ра NaOH (∼ 20°, 24 часа, 4 раза); в остатке α-целлюлоза (**II**). Содержание в беззольном материале (после удаления восков) (в %): **I** 27,5; ПС 8,2; **II** 52,0; лигнина 12,3. **I** осаждают двойным объемом спирта, содержащего (5 *мл/л*) конц HCl (к-ту), $[\alpha]^{25}D$ + 249° (*c* 0,49; вода), при гидролизе образует лишь галактуроновую к-ту; после исчерпывающего метилирования OCH_3 38,5%. ПС, после нейтр-ции (CH_3COOH) очищают диализом и осаждают спиртом, $[\alpha]^{25}D$ + 110° (*c* 2; 4%-ный р-р NaOH), при кислотном гидролизе образуются: 59,3% D-ксилозы (**III**), 23,5% D-глюкозы (**IV**), 16,2% D-галактозы (**V**), следы арабинозы и рамнозы и 1,55% 3-α-(D-глюкопиронозил)-D-ксилопиранозы; судя по данным ацетилирования **III**, **IV** и **V** входят в состав трех различных ПС. В. З.

65042. Расщепление молекулы сквалена свободными радикалами перекиси бензоила. Кирияма (ベンゾエート自由基によるスクアレン分子の切断について・桐山茂), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 2, 126—127 (япон.)

Радикалы C_6H_5COO, образующиеся при распаде $(C_6H_5COO)_2$ (**I**), разрывают связь CH_2— CH_2 в сквалене (**II**) и присоединяются по месту разрыва, причем главным продуктом р-ции является дибензоат 2-метилбутен-2-диола-1,4 (**III**, гликоль), который омыляют и этерифицируют с помощью 3,5-динитробензоилхлорида (**IV**). Нагревают 69 *г* **II** и 60 *г* **I** в вакууме (10^{-2} *мм*) до 60° 30 мин., 40 мин. пропускают ток N_2, кипятят 4 часа с р-ром 15 *г* NaOH в 350 *мл* CH_3OH, отгоняют CH_3OH, экстрагируют эфиром, разгоняют в вакууме и фракцию с т. кип. 45°/10^{-2} *мм* обрабат. **IV**, получают *бис*-3,5-динитробензоат **III** (гидрат с 0,5 моля H_2O), т. пл. 89,9—91° (из эф.). **III**, т. кип. 127—128°/7 *мм*, $n^{16}D$ 1,4840, d_4^{15} 1,050; *бис*-дифенилуретан, т. пл. 102—103°. Н. Ш.

65043. Полный синтез (±)-ангустиона. Энсор, Вильсон (Total synthesis of (±)-angustione. Ensor G. R., Wilson W.), Chemistry and Industry, 1955, № 32, 1010—1011 (англ.)

Осуществлен полный синтез (±)-ангустиона (**I**). Из диметилового эфира (±)-α,α,γ-триметилглутаровой к-ты получен полуэфир α,α,γ-триметилглутаровой к-ты, превращенный при действии $SOCl_2$ в соответствующий хлорангидрид, из которого при действии $(CH_3)_2Cd$ получен метиловый эфир α,α,γ-триметил-δ-кетогексановой к-ты. Циклизация последнего с метилатом натрия приводит к (±)-4,4,6-триметилциклогександиону-1,3, т. пл. 129—130°, превращающемуся при действии $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa в **I**, т. кип. 135°/15 *мм*; Cu-соль, т. пл. 201—202° (из бзл.); имин, т. пл. 138—139°; смешанная проба с имином, полученным из природного **I**, не дала депрессии т-ры плавления. С. К.

65044. О термической устойчивости сложных эфиров α- и β-норборнеола. Тойвонен, Ойала (Über die thermische Beständigkeit der Ester von α- und β-Norborneol. Toivonen N. J., Ojala

Kalevi), Makromolek. Chem., 1956, **18—19**, 414—421 (нем.; рез. англ.)

Показано, что сложные эфиры β-норборнеола (**I**, спирт), расщепляются при более низкой т-ре, чем эфиры α-норборнеола (**II**, спирт), что подтверждает предположения Альдера (Alder K. и др., Liebigs Ann. Chem., 1936, **525**, 183; 1940, **543**, 1) об *экзо*-конфигурации **I** и *эндо*-конфигурации **II**. Обзор литературных данных показывает, что в общем случае *экзо*-спирты более реакционноспособны, чем их *эндо*-изомеры. Авторы предлагают назвать это явление «*экзо*-эффектом». Т-ра разложения эфиров **I** и **II** определялась при нагревании их в капиллярах со скоростью ~2° в 1 мин. Приведены следующие т-ры разложения (указаны название эфира, т. пл. эфира **I**, т-ра разложения эфира **I**, т. пл. эфира **II**, т-ра разложения эфира **II** в °C): фенилуретан, 146—147, 268—271, 159—160, 246—252; нафтилуретан, 129,5—130,5, 270—275, 124—125, 240—243; кислый фталат, 100—101°, 235—238, 109—110, 205—206; *n*-нитробензоат, 84—85, 256—264, 80—81, 244—245; *n*-аминобензоат, 125—126, 309—313, 109—110, 245—250; ацетильное производное аминобензоата, 121—122, >300, 133,5—134,5, 260—265; 3,5-динитробензоат, 104—105, 248—251, 123—123,5, 223—225; α-нафтиламинопроизводное 3,5-динитробензоата, 127—128, 250—253, 140—141, 228—229; метилксантогенат, масло, 196—204; масло, 147—148. Л. Б.

65045. Изучение производных камфоры. I. Сантенон из D-*транс*-π-оксокамфоры. Нисимицу (樟腦誘導體の研究. 第1報 *d*-トランス-π-オキソカンファーから生成するサンテノンについて. 西光博), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 3, 343—346 (япон.; рез. англ.)

Сантенон (**I**), образующийся при стоянии гидрата D-*транс*-π-оксокамфоры в течение нескольких месяцев, представляет собой смесь α-(**II**) и β-(**III**) форм. Это подтверждено: 1) разделением 5 *г* семикарбоната **I** на 3,2 *г* семикарбазона **II**, т. пл 235—236° (из сп.), $[\alpha]^{17}D - 33{,}8°$ (*c* 0,62; хлф.), и 1 *г* семикарбазона **III**, т. пл. 223—224° (из сп.), $[\alpha]^{14}D - 32{,}1°$ (*c* 0,43; хлф.) (выделен из маточного р-ра). Гидролизом семикарбазонов **II** и **III** 10%-ной HCl выделены соответственно **II**, т. кип. 160—165°, т. пл. 47—48°, $[\alpha]^{14}D + 6°$ (*c* 1; сп.), и **III**, т. кип. 145—150°, т. пл. 45—46°, $[\alpha]^{13}D + 7{,}3°$ (*c* 1; сп.). 2) Разделением 3,2 *г* тиосемикарбазона **I** на тиосемикарбазон **II**, т. пл. 125—126° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{22}D$ 31° (*c* 1; сп.) и 2 *г* тиосемикарбазона **III**, т. пл. 183°, $[\alpha]^{24}D - 31{,}1°$ (*c* 1; сп.), выделен из маточного р-ра. 3) Образованием из **I** 2,4-динитрофенилгидразона **III**, т. пл. 169—170°, и 2,4-динитрофенилгидразона **II**, т. пл. 159—160° (из сп.) в отношении 3 : 1. 4) Образованием при окислении **I** в лед. CH_3COOH посредством SeO_2 (нагревание 6 час.) α-сантенонхинона (**IV**), т. пл. 97—98° (из ацетона), и β-сантенонхинона (**V**), т. пл. 59—60° (из CH_3OH). Все производные **II** и **III**, полученные из **I**, идентифицированы сравнением с синтетич. образцами, полученными из чистых **II** и **III**. 0,45 *г* **IV** окисляют посредством 1,5 *мл* 30%-ной H_2O_2 в лед. CH_3COOH, удаляют р-ритель в вакууме, получают α-сантеновую к-ту, выход 0,2 *г*, т. пл. 151°, $[\alpha]^{15}D + 31{,}5°$ (*c* 1; сп.), последняя превращена в ангидрид действием CH_3COCl (нагревание 2 часа), т. пл. 126—127° (из эф.), $[\alpha]^{15}D - 16{,}7°$ (*c* 1; сп.). Окисление **V** аналогично **IV** приводит к ангидриду β-сантеновой к-ты, т. пл. 110°. $[\alpha]^{15}D + 10{,}3°$ (*c* 0,52; сп.), который кипятят со спиртом и CH_3COONa подкисляют HCl, извлекают эфиром, после удаления эфира остаток обрабатывают 30%-ной HCl и получают β-сантеновую к-ту, т. пл. 102—103°, $[\alpha]^{25}D + 64{,}8°$ (*c* 1; сп.). Л. Я.

65046. Новый сесквитерпеновый спирт, выделенный из *Himantandra baccata* Bail. Берч, Мостин (A new sesquiterpene alcohol from *Himantandra baccata* Bail. Birch A. J., Mostyn K. M. C.), Austral J. Chem., 1955, 8, № 4, 550—551 (англ.)

Из коры *Himantandra baccata* Bail. выделен новый сесквитерпеновый спирт гимбаккол $C_{15}H_{26}O$ (**I**), образующий при дегидрировании с Pd/C гваяазулен (**II**). **I** не содержит двойных связей и, следовательно, представляет собой трициклич. соединение. ИК-спектр **I** (2,95μ) указывает на наличие третичной OH-группы. **I** не реагирует со фталевым ангидридом в кипящем C_6H_6, с 3,5-динитробензоилхлоридом в пиридине и не окисляется CrO_3 в пиридине, но легко дегидратируется в кислой среде. Окисление **I** CrO_3 в CH_3COOH приводит к ацетону и кетону $C_{12}H_{18}O$ (**III**), 2,4-динитрофенилгидразон которого не изменяется в кислой среде. На основании приведенных данных авторы предлагают для **I** ф-лы (**Iа**) или (**Iб**). Неочищ. **I** высушивают и хроматографируют (в петр. эф.) на Al_2O_3. Петр. эфиром в смеси с небольшим кол-вом эфира вымывают **I**, т. пл. 76° (из водн. CH_3OH). При повышении содержания эфира наряду с **I** вымывается неидентифицированный жидкий спирт. 1 *г* **I** нагревают 2 часа при 225—235° с 10%-ным Pd/C, продукт хроматографируют (в петр. эф.) на Al_2O_3. Азуленовую фракцию обрабатывают 2,4,6-тринитробензолом, полученный комплекс кипятят с гексаном и перекристаллизацией остатка из CH_3OH выделяют тринитробензолат **II**, т. пл 149,5—150°. К р-ру 2 *г* **I** в 15 *мл* CH_3COOH добавляют тремя порциями (в течение 1 часа) 1,1 *г* CrO_3, перемешивают смесь 1 час, добавляют воду и отгоняют от смеси ацетон (выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона). Уксуснокислый р-р экстрагируют эфиром; из экстракта через бисульфитное соединение выделяют **III** в виде масла; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 94—95° (из CH_3OH). Л. Б.

65047. Природный кариоазулен и синтетический кариоазулен, полученный из кариофиллена. Ботафогу-Гонсалвис, Рейс-Кавалканти, Пайва (Carioazulene, natural and synthetic, derived from caryophyllene. Botafogo Gonsalves N., Reis Cavalcanti M. A., Paiva Djalma), Nature, 1956, **177**, № 4499, 145—146 (англ.)

При фракционировании углеводородов копайского бальзама выделено в-во с т. кип. 130—136°/0,2 *мм*, назв. авторами кариоазулен (**I**). Установлено, что **I** образуется при дегидрировании кариофиллена (**II**) с Pd/C (4,7 *г* катализатора на 100 *г* **II**) или с S (1 *г* S на 10 *г* **II**) при 280—300° и 20—25 *ат*. При увеличении относительного кол-ва дегидрирующего агента выход **I** уменьшается. Непрореагировавший **II** может быть вновь пущен в р-цию. При дегидрировании **II** с Se на асбесте при 200° получен сильно загрязненный продукт. **I** очищают обработкой к-той, через тринитробензолат, т. пл. 145—147°, и хроматографированием на Al_2O_3. Авторы считают, что в природных условиях **I** образуется из клована. Л. Б.

65048. Новый предшественник хамазулена—горькое вещество из *Artemisia absinthium* L. Шорм, Новотный, Гeроут (A further chamazulene precursor: the bitter principle of *Artemisia absinthium* L. Šorm F., Novotný L., Herout V.), Chemistry and Industry, 1955 № 20, 569 (англ.)

Выделенный ранее из *Artemisia absinthium* L. (AA) кристаллич. лактон $C_{15}H_{20}O_3$ является прохамазуленогеном (**I**). Анабсинтин (**II**), т. пл. 260°, не имеет состава $C_{18}H_{24}O_4$, приписанного ему ранее (Adrian, Trillat, Bull. Soc. chim. France, 1899, 3, 21,234), а является

изомером I. ИК-спектр II характерен для γ-лактона (1774 $см^{-1}$). II не гидрируется с Pt в CH_3COOH Показано, что II не присутствует как таковой в АА, но образуется из другого горького в-ва абсинтина (III) в процессе извлечения из растения. III имеет состав $C_{15}H_{20}O_3 \cdot 0,5\ H_2O$, т. пл. 182—183° (разл., из CH_3OH или сп.); из C_6H_6 кристаллизуется в виде сольвата с т. пл. 108°. При кристаллизации из высококипящих р-рителей III переходит в II; ИК-спектры II и III почти идентичны; III в отличие от II, при щел. гидролизе при доступе воздуха с последующей перегонкой кислого р-ра дает хамазулен. III представляет собой природный проазулен. К. У.

65049. Идентификация сагиттола как эйдесмола. Гарднер, Хортон (The identification of sagittolas eudesmol. Gardner Pete D., Horton W. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3646—3647 (англ.)

Установлено, что сагиттол (I), выделенный из корней *Balsamorrhiza sagittata*, идентичен с эйдесмолом (II). Из I получены эйдалин (III), дигидропроизводное (IV) и ацетат I (V), идентичные с соответствующими производными II. С HCOOH I в отличие от II дает формиат (VI), а не диолефин (эйдесмен). Из 24 *кг* измельченных сырых корней *Balsamorrhiza sagittata* перегонкой с паром получают 70 *г* продукта, который после перекристаллизации из петр. эфира дает 51 *г* I, т. пл. 79—80°. $[\alpha]^{20}D + 37,2°$ (2,31%) Дробной сублимацией при 40°/0,3 *мм* из I выделено небольшое кол-во масла, $[\alpha]^{20}D + 5,2°$. 2,0 *г* очищ. I нагревают с Pd/C 4 часа при 300° в токе N_2. Получают III; пикрат, т. пл. 92—93° 5,0 *г* I гидрируют в CH_3OH-CH_3COOH (7 : 1) с PtO_2 до IV, выход 3,9 *г*, т. пл. 85—86° (водн. CH_3OH), $[\alpha]^{19}D + 23,1°$ (1,38%). Смесь 10,0 *г* I, 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1,0 *г* безводн. CH_3COONa кипятят 45 мин., продукт р-ции хроматографируют в петр. эфире на Al_2O_3 (вымывают 10%-ным р-ром эфира в петр. эф.) и разгоняют на колонке. Получают 7,5 *г* V, т. кип. 107,5—109,5°/0,75 *мм*, $n^{20}D$ 1,4915, $[\alpha]^{19}D + 30,2°$ (1,15%). 6 *г* I кипятят 45 мин. с 30 *мл* 90%-ной HCOOH, экстрагируют эфиром, получают 5,3 *г* VI, т. кип. 77—78°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5149, $[\alpha]^{19}D$ —7,14° (1,18%). $[\alpha]D$ определены в спирте. С. К.

65050. Опыты по синтезу модельных соединений дигидровитаминов D. Хунцикер, Мюльнер, Шальтеггер (Versuche zur Synthese von Modellsubstanzen der Dihydro-D-vitamine. Hunziker F., Müllner F. X., Schaltegger H.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 7, 1943—1953 (нем.)

Реакцией магнийбромэтоксиацетилена с циклогексаноном (I) или 2-метилциклогексаноном (II) с последующим частичным гидрированием и кислым гидролизом синтезируют соответственно циклогексилиденальдегид (III) и 2′-метилциклогексилиденальдегид (IV). Конденсацией I с III в присутствии NaOH (см. Dimroth K., Ber., 1938, **71**, 1346) получают 1-циклогексилиден-2-(2′-кетоциклогексилиден)-этан (V), который при восстановлении $LiAlH_4$ дает 1-циклогексилиден-2-(2′-оксициклогексилиден)-этан (VI). Взаимодействием III с циклогексилмагнийбромидом (VII) приготовляют циклогексилиденметилциклогексилкарбинол (VIII). Последний обработкой PBr_3 в диметиланилине переводят в 1-циклогексил-2-(циклогексен-1′-ил)-этилен (IX). Аналогично из IV и VII синтезируют 2′-метилциклогексилиденметилциклогексилкарбинол (X), который превращают в 1-(2′-метилциклогексен-1′-ил)-2-циклогексилэтилен (XI). Р-цией IX или XI с малеиновым ангидридом (XII) получают соответствующие аддукты (XIII) или (XIV). Гидрированием монометоксипроизводного гидрохинона (XV) приготовляют *n*-метоксициклогексанол (XVI), дающий при окислении *n*-метоксициклогексанон (XVII). Последний при взаимодействии с $(COOC_2H_5)_2$ и последующим декарбонилировании переходит в 4-метокси-2-карбоксициклогексанон (XVIII). Конденсация XVIII с циклогексилиденэтилбромидом (XIX) под влиянием $NaNH_2$ приводит к 4-метокси-2-карбэтокси-2-циклогексилиденэтилциклогексанону (XX). При щел. омылении XX в результате происходящего одновременно декарбоксилирования получают 2-циклогексилиденэтил-4-метоксициклогексанон (XXI). При этом происходит также раскрытие одного цикла с образованием 1-этилового эфира 2-циклогексилиденэтил-4-метоксипимелиновой к-ты (XXII), который переводят в диэтиловый эфир (XXIII). Последний циклизуется в присутствии Na в смесь XX и небольшого кол-ва 6-карбэтоксиизомера XX. Р-ция XXI с CH_3MgJ приводит к 1-метил-2-циклогексилиденэтил-4-метоксициклогексанолу (XXIV), дегидратацией которого получают диен (XXV) с несопряженной системой двойных связей и неустановленной структурой. При обработке XXV конц. H_3PO_4 происходит, повидимому, циклизация в неидентифицированный трициклич. продукт. (XXVI). 22,4 *г* II прибавляют по каплям к эфирному р-ру магнийбромэтоксиацетилена. Получают 32,33 *г* 1-этоксиэтинил-2-метилциклогексанола, т. кип. 81-83°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4792. Частичное гидрирование последнего над 1,5%-ным $Pd/CaCO_3$ в лед. CH_3COOH с последующим гидролизом 5%-ной HCl приводит к IV, выход 18,36 *г*, т. кип. 99—101°/12 *мм*, $\lambda_{макс}$ (циклогексан) 232—233 *мμ* (E 956); семикарбазон IV, т. пл. 191—193° (из водн. CH_3OH). Аналогично из I синтезируют III, выход 75% (считая на I), т. кип. 88—91°/12 *мм*; семикарбазон, т. разл. 205° (из водн. CH_3OH). Восстановлением 1,57 *г* V $LiAlH_4$ в эфире получают 1,04 *г* VI, т. пл. 123° (из водн. CH_3OH). Р-ция 12,4 *г* III с VII приводит к 9,04 *г* VIII, т. кип. 150—152°/12 *мм*. К р-ру 9 *г* VIII в диметиланилине прибавляют 13 *г* PBr_3. Через 12 час. смесь нагревают в вакууме при 140° (3 часа) и выделяют 2,5 *г* IX, т. кип. 142—144°/12 *мм*, Конденсацией IX с XII получают XIII с т. пл. 112—114° (из ацетона-петр. эф.). Взаимодействием 20,77 *г* IV и VII синтезируют 17,16 *г* X, т. кип. 112—114°/0,01 *мм*, который при бромировании с PBr_3 и термич. дегидробромировании дает 9,09 *г* XI, т. кип. 148—150°/12 *мм*. Конденсация XI с XII приводит к XIV, т. пл. 150° (разл., из ацетона-петр. эф.). Гидрированием в автоклаве над скелетным Ni 78,4 *г* XV превращают в XVI, выход 58,5 *г*, т. кип. 93—98°/12 *мм*. XVI окисляют $Na_2Cr_2O_7$ в разб. H_2SO_4 до XVII, выход 62%, т. кип. 76,5—77,5°/12 *мм*. Конденсация XVII с $(COOC_2H_5)_2$ с последующим декарбонилированием над стеклянным порошком при 195—200° приводит к XVIII, выход 47%, т. кип. 127—128°/11 *мм*, n^{20} D 1,4797. Р-р 17,84 *г* XVIII в 75 *мл* абс. диоксана кипятят (1 час) с 3,83 *г* порошкообразного $NaNH_2$. Затем прибавляют 21 *г* XIX и кипятят 4 часа, получают 20,41 *г* XX, т. кип. 162—164°/0,01 *мм*. Омылением NaOH в водн. диоксане XX переводят в смесь, из нейтр. части которой выделяют 12,59 *г* XXI, т. кип. 125—127°/0,01 *мм*, n^{20} D 1,5001; 2,4-динитрофенилгидразон XXI, т. пл. 138—145° (из водн. сп.) Из кислых продуктов выделяют немного XXII, т. кип. ~230°/0,01 *мм*. Этерификация XXII (спирт, H_2SO_4, кипячение 2 часа) приводит к XXIII, т. кип. 165—170°/0,01 *мм*. Циклизацией XXIII по Дикману с последующим омылением NaOH получают XXI. Р-цией XXI с CH_3MgJ приготовляют XXIV, т. кип. 130°/0,01 *мм*,

XUM

n^{20} *D* 1,5036. 7,25 *г* **XXIV** дегидратируют над $KHSO_4$ (170—180°) до **XXV**, выход 6,38 *г*, т. кип. 163—165°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5037. К 32 *г* 85%-ной H_3PO_4 прибавляют при —10——15° 9,07 *г* **XXV**. Получают 7,29 *г* **XXVI**, т. кип. 163—165°/12 *мм*, n^{20} *D* 1,5062. Г. С.

65051. Синтез рацемического 2-метиламбреинолида. Вольф, Ледерер (Synthèse du méthyl-2 ambréinolide racémique. Wolff Robert E., Lederer Edgar), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 5, 772—776 (франц.)

Описан синтез *рац*-2-метиламбреинолида (**I**) и его производных из дигидроизо-α-ирона (**II**). Конденсация **II** с $CH_2BrCOOC_2H_5$ по Реформатскому приводит к окси-кислоте, ацетат которой при пиролизе дает смесь *цис*- и *транс*-метилдигидроионилиденуксусных к-т (**III**). При циклизации под влиянием $HCOOH$-H_2SO_4 **III** дает сложную смесь продуктов, из которой были выделены смесь α- и β-2-метилбициклофарнезиловых к-т (**IV**), 2-метил-аллобициклофарнезиловая к-та (**V**) и неидентифицированный лактон $C_{18}H_{26}O_2$ (**VI**). Восстановлением **IV** посредством $LiAlH_4$ синтезируют 2-метил-α-бициклофарнезол (**VII**), образующий при бромировании и последующей конденсации с Na-малоновым эфиром смесь углеводорода (**VIII**) и диэтилового эфира 2-метил-α-бициклофарнезилмалоновой к-ты (**IX**). Омыление и декарбоксилирование **IX** приводит к 2-метил-α-бициклофарнезилуксусной к-те (**X**) наряду с нейтр. в-вом $C_{18}H_{30}O_2$ (**XI**), являющимся, судя по ИК-спектру (интенсивное поглощение при 1770 $см^{-1}$), γ-лактоном. Лактонизацией **X** под влиянием $HCOOH$ получают **I**. При восстановлении $LiAlH_4$ **I** превращается в гликоль (**XII**), образующий при дегидратации смесь стереоизомерных окисей (**XIII**), обладающих сильным фруктовым запахом. 100 *г* **II** в 200 *мл* C_6H_6 обрабатывают 92 *г* $CH_2BrCOOC_2H_5$ и 40 *г* Zn. Продукт р-ции (110 *г*) ацетилируют кипячением (4 часа) с $(CH_3CO)_2O$. Пиролизом ацетата по ранее описанному методу (Caliezi, Schinz, Helv chim. acta, 1952, 35, 1637) и последующим гидролизом (водно-спирт. р-р KOH, кипячение 5 час.) получают **III**, выход 70 *г*, т. кип. 132—140°/0,1 *мм*. 61 *г* **III** кипятят 45 мин. с 170 *мл* HCOOH в присутствии 5 *мл* конц. H_2SO_4; смесь упаривают в вакууме, разбавляют эфиром и разделяют экстракцией р-ром соды на нейтр. (19,3 *г*) и кислую фракцию (39 *г*). 1,3 *г* нейтр. фракции кипятят 5 час. с 20 *мл* водно-спирт. р-ра NaOH; релактонизацией продукта р-ции получают **VI**, выход 850 *мг*, т. кип. 110—120°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5010. Кислую фракцию кипятят 3 часа с 350 *мл* абс. CH_3OH в присутствии 20 *мл* конц. H_2SO_4; после обычной обработки выделяют **IV**, выход 20 *г*, т. кип. 150°/0,05 *мм*, и метиловый эфир **V**, т. кип. 90—100°/0,05 *мм*, $n^{22}D$ 1,4853. 20 *г* **IV** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире до **VII**, т. кип. 100—110°/0,1 *мм*, $n^{23}D$ 1,5150; непрореагировавший остаток представляет собой 2-метил-β-бициклофарнезиловую к-ту, т. пл. 168—170° (из петр. эф.). Из маточных р-ров выделяют неидентифицированное в-во, т. пл. 195—197°. 9 *г* **VII** обрабатывают 4 *г* PBr_3 в 15 *мл* петр. эфира в присутствии 0,5 *мл* пиридина. Продукт р-ции (8,5 *г*) добавляют к р-ру Na-малонового эфира, полученного из 1 *г* Na, 6,4 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ и 30 *мл* C_2H_5OH. После обработки и фракционирования получают **VIII**, т. кип. 85°/0,1 *мм*, $n^{22}D$ 1,5110 (неочищ.), и **IX**, т. кип. 135°/0,06 *мм*, $n^{24}D$ 1,4870. 3 *г* **IX** кипятят 3 часа с 25 *мл* 10%-ного спирт. р-ра KOH и полученную к-ту декарбоксилируют нагреванием (30 мин.) при 135°/1 *мм*. Продукт р-ции разделяют на **X**, т. кип. 135°/0,05 *мм*, и нейтр. фракцию, из которой перекристаллизацией из ацетона-гексана выделяют **XI**, т. пл 142—144°. 510 *мг* **X** нагревают 30 мин. с 5 *мл* HCOOH, добавляют эфир, промывают водой и р-ром соды. Продукт р-ции омыляют и релактонизацией получают **I**, выход 236 *мг* (неочищ.), т. пл. 139—141° (из ацетона-гексана с последующей возгонкой). 84 *мг* **I** восстанавливают 250 *мг* $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 1,5 часа) до **XII**, выход 81 *мг*, т. пл. 140—141° (из эф.-петр. эф.) 50 *мг* **XII** нагревают в вакууме (100°, 30 мин.) в присутствии 1 *мг* β-нафталинсульфокислоты и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр. эфира с C_6H_6 (9 : 1, 3:1 и 1 : 1) вымывают **XIII**, выход 18,4 *мг*, т. пл. 64—66° и 92—94° (из водн. CH_3OH). Л. Б.

65052. Азадитерпеноиды. I. Азотные производные дегидроабиетиновой кислоты. Отиаи, Ота. II. Бекмановская перегруппировка метилового эфира 9-оксиминодегидроабиетиновой кислоты (1). Ота. III. Бекмановская перегруппировка метилового эфира 9-оксиминодегидроабиетиновой кислоты (2). Ота (アザジテルペノイド 第 1 報 デヒドロアビエチン酸の窒素誘導體. 落合英二, 太田道敏. 第 2 報・9-Oximinodehydroabietin- sauremethylecter の Beckemann 轉位 その 1. 太田道敏. 第 3 報. 9-Oximinodehydroabietinsäuremethylester の Beckemann 轉位. その 2 太田道敏), **藥學雜誌**, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 2, 203—206; 1955, **75**, № 289—292; № 4, 445—449 (япон.; рез. англ.)

I Показано, что при нитровании (0°) метилового эфира дегидроабиетиновой к-ты (**I**) (20,5 *г*) в 80 *мл* $(CH_3CO)_2O$ смесью 25 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) и 75 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получается 21,8 *г* продукта, из которого кристаллизацией выделено 5,2 *г* метилового эфира 8-нитродегидроабиетиновой к-ты (**II**), т. пл. 193—194°, $[\alpha]^{25}D$ + 34° (*с* 1,39, ацетон), и 10 *г* метилового эфира 6-нитродегидроабиетиновой к-ты (**III**), т. пл. 135—137°, $[\alpha]^{26}D$ + 60° (*с* 1,02; сп.). При нитровании 0,2 *г* **II** смесью 3 *мл* конц. H_2SO_4 и 1,5 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) получено 0,17 *г* метилового эфира 6,8-динитродегидроабиетиновой к-ты (**IV**), т. пл. 189°. Показано, что в отличие от 8-нитропроизводных, 6-нитроизомеры легко гидрируются с Pd/C в соответствующие 6-аминопроизводные. Р-р 1 *г* **IV** в 25 *мл* CH_3OH и 0,2 *мл* CH_3COOH гидрируют в присутствии 0,1 *г* 20%-ного Pd/C и получают 0,43 *г* метилового эфира 8-нитро-6-аминодегидроабиетиновой к-ты, т. пл. 239—242°. Смесь 1 *г* **II**, 2 *г* Sn, 8 *мл* конц. HCl, 10 *мл* CH_3OH и CH_3COOH нагревают в течение 5—6 час., получают 0,55 *г* метилового эфира 8-аминодегидроабиетиновой к-ты, т пл. 100,5—102°, $[\alpha]^{20}D$ + 37,6° (*с* 1,328; сп.) Р-р 0,55 *г* **III**, 30 *мл* CH_3OH, 0,5 *мл* конц. HCl гидрируют в присутствии 0,1 *г* 25%-ного Pd/C и получают 0,45 *г* метилового эфира 6-аминодегидроабиетиновой к-ты (**V**), т пл. 137—137,5°, $[\alpha]^{16}D$ + 80° (*с* 1,004; сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 290 *мμ*. Эквимолекулярные кол-ва **V** и этилового эфира этоксиметиленмалоновой к-ты (**VI**) нагревают (2 часа) при 100° и получают триэфир (**VII**), т. кип. 230—240°/0,003 *мм*, $\lambda_{макс}$ 324 *мμ* (lg ε 4,29). Смесь 300 *мг* **V** и 205 *мг* **VI** кипятят (при 260—270°) в 3 *мл* масла Dawtherm, из продуктов р-ции выделяют метиловый эфир 4′-окси-5′-карбэтоксипиридо-2′,3′,6,5-

X R=COOCH₃; R′=O
XIV R=CH₂OH: R′=H₂

дегидроабиетиновой к-ты (**VIII**), выход 5%, т. пл. 156—158°, $\lambda_{макс}$ 314 $m\mu$ (lg ε 4,09), и выделено 12 *мг* в-ва, т. пл. 278—280°, $\lambda_{макс}$ 317 $m\mu$.

II. Показано, что при действии PCl_5 метиловый эфир 9-оксиминодегидроабиетиновой к-ты (**IX**) перегруппировывается в лактам (**X**). Р-р 12,5 *г* дегидроабиетиновой к-ты в 250 *мл* 1%-ного КОН постепенно прибавляют к р-ру 17,5 *г* $KMnO_4$ в 375 *мл* воды, по окончании р-ции прибавляют 40 *мл* конц. HCl и 75 *мл* 20%-ного Na_2SO_3. Полученный продукт этерифицируют (CH_2N_2) и получают 3,7 *г* метилового эфира 9-кетодегидроабиетиновой к-ты (**XI**), т. пл. 68—70°; *п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 200—202°; из маточных р-ров выделяют 0,1 *г* 1-метоксикарбонил-1,12-диметил-7-ацетил-9-кето-1,2,3,4, 9,10,11,12-октагидрофенантрена (**XII**), т. пл. 143—145°, $[\alpha]^{15}D$ +54,8° (*с* 0,1838; хлф.). Смесь 540 *мг* **XII**, 7 *мл* триэтиленгликоля, 0,7 *г* КОН и 1 *г* NH_2NH_2 нагревают 1 час при 130°, 30 мин. при 210° и 2 часа при 210—220° и получают 1,12-диметил-7-этил-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантрен-1-карбоновую к-ту, выход 410 *мг*, т. пл. 142—144°, $[\alpha]^{16}D$ +66,3° (*с* 0,102). Смесь 3,1 *г* **XI**, 15 *мл* спирта, 1,5 NH_2OH и 7,5 *мл* пиридина оставляют на

XXII ⇌ XVI; XX, XXI, XXIII, XXIV

XX R = NHC_6H_5; R' = OH   XXI R = OH; R' = NHC_6H_5 XXIII и XXIV R = R' = OH

4 часа и получают 3,2 *г* **IX**, т. пл. 72—73°. Смесь 13 *мл* абс. C_6H_6, 26 *мл* петр. эфира и 2,6 *г* PCl_5 прибавляют к 1,3 *г* **IX** и нагревают 5 час., выделяют 0,51 *г* **X**, т. пл. 147—149°, $[\alpha]^{15}D$ —262,3° (*с* 0,1788). К **IX** (из 15 *г* **XI**) прибавляют 30 *мл* пиридина, 10 *г* *п*-толуолсульфохлорида и нагревают смесь 3 часа при 40—50° после обычной обработки. Получают 20,8 *г* 9-тозилоксимина **XI**, т. пл. 158—159°, $[\alpha]^{16}D$ —74,3° (*с* 2,316; хлф.). Последний при кипячении (9 час.) со смесью 380 *мл* CH_3OH. 140 *мл* 40%-ной H_2SO_4 постепенно перегруппировывается в **X**. При нагревании (3 часа 190—200°) 25 *г* **X** с 250 *мл* конц. HCl происходит разрыв связи C_{12} — C_{13} и образуется *м*-изопропиланилин (**XIII**), выход 84%, т. кип. 148—149°/84 *мм*; ацетат, т. пл. 78—79°, и выделено еще 7,4 *г* к-ты, т. кип. 193—195°/3 *мм*. Для сравнения **XIII** был получен нагреванием (220°, 8 час.) *м*-бромизопропилбензола с 28%-ным р-ром NH_3. При восстановлении 1 *г* **X** с $LiAlH_4$ получено 0,74 *г* алкамина (**XIV**), т. кип. 191—193°/0,04 *мм*, т. пл. 75—78°, $[\alpha]^{20}D$ —59,6° (*с* 1,04). Приведены данные УФ-спектров для **X**, **XII**, **XIV**. Все $[\alpha]D$, кроме указанных, измерены в спирте.

III. Исследовано строение к-ты (**XV**) т. кип. 193—195°/3 *мм*, выделенной (см. предыдущий реферат) при действии конц. HCl на лактам **X**, полученный из метилового эфира 9-оксиминодегидроабиетиновой к-ты и показано, что **XV** представляет собой смесь двух к-т (**XVI** и **XVII**). Смесь 25 *г* **X**, 250 *мг* конц. HCl нагревают 3 часа при 190—200° и получают 8,3 *г* *м*-изопропиланилина и 7,3 *г* **XV**, которую растворяют в 20 *мл* абс. C_6H_6 и нагревают с 11 *мл* $SOCl_2$. Полученный ангидрид обрабатывают 7,2 *г* анилина и выделившийся анилид подвергают дробной кристаллизации из смеси $CHCl_3$-CH_3OH. Получено 2,4 *г* анилида (**XVIII**), т. пл. 257—259°, $[\alpha]^{15}D$ +46,8°, и 3,5 *г* анилида (**XIX**) т. пл. 180,5—182°, $[\alpha]^{15}D$ +31,6°. При восстановлении 0,1 *г* **XVIII** с $LiAlH_4$ получено 0,08 *г* аминоспирта (**XX**), т. пл. 130—130,5°. При аналогичном восстановлении 0,5 *г* **XIX** получено 0,35 *г* аминоспирта (**XXI**), т. пл. 125—126°. При разложении **XVIII** получена **XVI**, т. пл. 120—122°, $[\alpha]^{29}D$ +30,7°; метиловый эфир (**XVIa**), т. кип. 160—165°/3 *мм*; из анилида **XIX** получена **XVII**, т. пл. 111—113°, $[\alpha]^{28}D$ +16,7°, метиловый эфир (**XVIIa**), т. кип. 166—167°/5 *мм*. При действии р-ра КОН на **XVI** образуется изомерная к-та **XXII**, т. пл. 189,5—191°, $[\alpha]D$ +71,3°; метиловый эфир (**XXIIa**), т. пл 92—93°. При нагревании (**XXII**) с разб. HCl вновь получается **XVI**. При восстановлении как **XXIIa**, так и **XVIa** с $LiAlH_4$ получен триол (**XXIII**), т. пл. 157—159°, $[\alpha]^{14}D$ +45,5°; *бис-п*-нитробензоат, т. пл. 133—134°; из **XVIIa** получен триол (**XXIV**), т. пл. 102—103°, $[\alpha]^{15}D$ —0,6°; *бис-п*-нитробензоат, т. пл. 134—135°. Триолы **XXIII** и **XXIV** дают диацетаты. При дегидрировании **XVII** и **XXII** с Se выделен 1,2,3-триметилбензол. На основании этих данных следует, что **XVII** является стереоизомером либо **XVI**, либо **XXII**. С. А.

65053. Выделение новой смоляной кислоты — палустровой кислоты — из живичной канифоли. **Лоблик, Болдуин, Лоренс** (The isolation of a new resin acid from gum rosin — palustric acid, Loeblich Virginia M., Baldwin Doris E., Lawrence Way V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2823—2825 (англ.)

Новая смоляная к-та типа абиетиновой — палустровая к-та (**I**) найдена в живице *Pinus palustric* (10%) и *Pinus caribaea* (8%). **I** выделена из живичной канифоли с помощью распределительной хроматографии над кремневой к-той с вымыванием изооктаном. Кислотная изомеризация **I** приводит к *l*-абиетиновой к-те (**II**). **I** образуется при термич. изомеризации левопимаровой к-ты (**III**). Авторы предполагают, что двойные связи в **I** находятся в положении 7—8 и 13—14. **I** очищена 6-кратной перекристаллизацией из CH_3OH, т. пл. 162—167°, $[\alpha]D$ +71,6°, $\lambda_{макс}$ 265—266 $m\mu$. При кипячении **I** в 0,58 н. спирт. HCl 1,5 часа образуется **II**, выход ~90%, $[\alpha]D$ —83,4°. Изомеризация **III** ($[\alpha]D$ —272°) действием 0,1115 н. спирт. HCl приводит к смеси, из которой после хроматографирования выделено 8% **I**. После нагревания **III** в стеклянной трубе в вакууме (5 час.) и хроматографирования продукт изомеризации содержит 29% **I**. Нагревание (150°, 2 часа) **I** с малеиновым ангидридом (**IV**) приводит к аддукту, т. пл. 223,5—228,5° (из смеси бзл.-изооктан), $[\alpha]D$ —27°, идентичен аддукту, образующемуся из **III** и **IV**. При обработке очищ. **I** CH_2N_2 образуется метиловый эфир **I**, т. пл. 25—27° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +67,7°. Г. М.

65054. Строение нейтральных тетрациклических тритерпенов даммаровой смолы. **Милс** (The constitution of the neutral tetracyclic triterpenes of dammar resin. Mills J. S.), Chemistry and Industry, 1956, № 12, 189—190 (англ.)

На основании ряда превращений предложено следующее строение для нейтр. тритерпенов даммаровой смолы: даммадиенола (**I**), даммадиенона (**II**), эпимерных даммарендиолов (**IIIa** и **IIIб**) и эпимерных даммаренолов (**IVa** и **IVб**). Дегидратация ацетатов **IIIa** и **IIIб** с $POCl_3$ в пиридине приводит к смеси двух изомеров

I R = <OH, H R' = CH_2; II R = O, R' = CH_2
III a, б R = <OH, H R' = <OH, CH_3
IV a, б R = O R' = <OH, CH_3

(**V**) с т. пл. 146—150° (из сп.), $[\alpha]D$ +48°, отличной от ацетата **I** (**Ia**). Окислением **V** CrO_3 в CH_3COOH получено немного **Ia**, т. пл. 150—152°, $[\alpha]D$ +62 (*с* 0,6). При озонолизе **V** выделены: CH_2O, $(CH_3)_2CH(CH_2)_2CHO$, а также норкетон (**VI**), т. пл. 164—165°, $[\alpha]D$ +66° (*с* 0,68), и гексанорметилкетон (**VII**), т. пл. 204—205°, $[\alpha]D$ +67° (*с* 1,12). **VI** и **VII** были также получены при окислении **IIIa** C_2O_3 в CH_3COOH (12 час.) Гидрированием

IIIа и IIIб на PtO_2 в спирте-этилацетате соответственно получены: даммарандиол, т. пл. 156—158°, [α]D +30 (c 0,99); ацетат, т. пл. 145—147°, [α]D +40° (c 0,77), и его изомер, т. пл. 133—135°, [α]D +35° (c 0,93); ацетат (VIII), т. пл. 106—108°, [α]D +41° (c 0,82). Аналогичное гидрирование IVа и б дает даммаранолон, т. пл. 154—156°, [α]D +63° (c 0,42), и его изомер, т. пл. 95—105°, [α]D +66° (c 0,59). Дегидратация 2,2 г VIII с H_2SO_4 в CH_3COOH приводит к смеси, из которой выделено 480 мг ацетата изотирукалленола, т. пл. 95—96,5°, [α]D ±0° (c 0,75), и ацетата изоэйфенола, т. пл. 111—113°, [α]D —8° (c 0,94). А. К.

65055. О стеринах зеленой водоросли пресных вод ***Elodea densa planchon*****. Мацумото, Хираи** (大カナダ藻のステリンについて. 松本太郎, 平井長一郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 7, 830—832 (япон.)

150 кг зеленых водорослей пресных вод *Elodea densa planchon* сушат при 105°, получают 8 кг сухого остатка, который экстрагируют C_6H_6. Из бензольного экстракта выделяют 94,1 г (1,2% от веса сухих водорослей) маслообразного в-ва. В-во обрабатывают спирт. KOH, неомылившуюся часть извлекают эфиром и выделяют 39,5 г (42% от в-ва) порошкообразного в-ва, последнее растворяют в горячем CH_3OH, получают в остатке 8 г. Остаток растворяют в 1200 мл спирта, обрабатывают при 15° мочевиной, из части, не реагирующей с мочевиной (остается в р-ре), выход 6 г, выделяют и разделяют в виде ацетатов стигмастерин (I) и ситостерин (II). I (выделен из ацетата), т. пл. 168—169° (из сп.), $[\alpha]^{10}D$ —47°, ацетат I (получен из тетрабромида восстановлением Zn-CH_3COOH), т. пл. 143—144° (из сп.-ацетона), $[\alpha]^{10}D$ —54°; тетрабромид ацетата I, т. пл. 209—210° (из хлф.-эф.); дибромид ацетата I (получен из тетрабромида действием р-ра KJ в спирте), т. пл. 210—212° (из эф.-CH_3OH); бензоат, I, т. пл. 159° (I, C_6H_5COCl, пиридин (из сп.)); тетрагидростигмастерин, т. пл. 145°, бензоат, т. пл. 137°. II, т. пл. 135 (из сп.), $[\alpha]^{10}D$ —38° (выделен из ацетата). ацетат II, т. пл. 127—128° (из сп.), $[\alpha]^{10}$ D —44°; бензоат, т. пл. 143—144° (из сп.); гидрированный ситостерин (гидрирование в CH_3COOH в присутствии PtO_2), т. пл. 143—144° (из сп.). Идентичность I и II подтверждена сравнением с литературными данными. Л. Я.

65056. О многоатомных четвертичных аммониевых соединениях. II. Стерины как исходные материалы. Нес, Летре (Über vielwertige quartäre Ammoniumverbindungen. II. Mitteilung. Sterine als Ausgangsmaterialien. Nes William R., Lettré Hans), Liebigs Ann. Chem., 1956, **598**, № 1, 65—69 (нем.)

Для изучения противоопухолевого действия синтезированы азотсодержащие 2,3-секостероиды. Восстановление 2,3-секохолестандикарбоновой-2,3 к-ты (I) $LiAlH_4$ приводит к 2,3-секохолестандиолу-2,3 (II). При окислении CrO_3 II дает I и ε-лактон (III). Восстановлением *бис*-диметиламида I (IV) $LiAlH_4$ синтезируют 2,3-*бис*-(диметиламино)-2,3-секохолестан (V). Показано, что V вызывает в фибробластах и опухолевых клетках исключительно сильное образование вакуолей, при этом клетки не теряют способности к митотич. делению. В комбинации с колхицином V оказывает синергич. действие с ядами непрямого деления клеток. II, IV, диамид I (VI) и *бис* иодметилат V(VII) не вызывают изменений в клетках тканей животных. I (см. Windaus и др., Ber. dtsch. chem. Ges., 1914, **47**, 2387; 1919, **52**, 162) переводят в ангидрид (VIII) с т. пл. 139—140° (из петр. эф.). Восстановлением диметилового эфира I или VIII $LiAlH_4$ в эфире получают II, выход соответственно 77 или 84%, т. пл. 156—157° (из водн. CH_3OH); *бис*-*п*-нитробензоат II, т. пл. 134—135°. 1 г II окисляют (20°, 15 час.) CrO_3 в лед. CH_3COOH. Выделяют 0,25 г I и нейтр. фракцию, которую хроматографируют на Al_2O_3. Эфиром вымывают 50 мг III, т. пл. 179—180° (из водн. сп.). Восстановление III или IV $LiAlH_4$ в кипящем эфире приводит соответственно к II и V, выход 66%. Гидрат V, т. пл. 57—58°, дихлоргидрат, т. пл. 318—319° (из CH_3OH). Из I приготовляют VI, т. пл. 237—238° (из водн. CH_3OH), и IV, т. пл. 124—125° (из водн. ацетона). VII имеет т. пл. 310—312°. Сообщение I см. Liebigs Ann. Chem., 1951, **575**, 18. Г. С.

65057. Исследование конденсированных циклических систем. I. Реакция 7-метокси-1-кето-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена с метиловым эфиром γ-бромкротоновой кислоты. Синтез *dl*-гомоэквиленина и превращение его метилового эфира в *dl*-эквиленин. Чжон Цзинь (Studies on fused ring systems. I. A. Reaction of 1-keto-2-methyl-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthrene with methyl γ-bromocrotonate. B. Synthesis of *dl*-homoequilenin and degradation of its methyl ether into *dl*-equilenin. Chang Chin), 中國科學, Чжунго кэсюэ, Acta sci. sinica, 1955, **4**, № 4, 547—553 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 25666.

65058. Гидрирование эквиленина до изоэстрадиола. Добен, Арамджян (The hydrogenation of equilenin to an isoestradiol. Dauben William G., Ahramjian Leo), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 633—635 (англ.)

При гидрировании эквиленина (I) над скелетным Ni W-5 (II) (Adkins H., Billica H. R., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 695) в щел. среде получают смесь 8-изоэстрадиола (III) которому приписывается 17β-конфигурация, и $\Delta^{5,7,9}$-эстратриендиола-3β,17β (IV). При гидрировании I в кислой среде получить индивидуальные фенольные продукты не удалось; из метилового эфира I в этих условиях получают 1,2,3,4-тетрагидро-3-метокси-17-дигидроэквиленин (V). 1,0 г I (т. пл. 258—259°; в запаянном капилляре т. пл. 271—272°) в 135 мл 2,5%-ного р-ра KOH гидрируют в присутствии 4 мл II 2 часа при 85° и начальном давл. 197 ат (при 25°); полученную смесь разбавляют 2%-ным р-ром KOH, извлекают C_6H_6 и подкислением щел. р-ра получают III (выход 25%), который очищают хроматографией на Al_2O_3 из эфирного р-ра; выход 14%, т. пл. 180,5—181,5°, $[\alpha]^{21}D$ +28° (сп.), $[\alpha]^{27}D$ +17° (диоксан); 3-бензоат III, т. пл. 183—186° (из разб. сп.), $[\alpha]^{21}D$ +10° (диоксан). $\lambda_{макс}$ 280 мμ (lg ε 3,5); диацетат III, т. пл. 79,0—80,6°. Отмечено, что III не дает депрессии т-ры плавления с 17β-эстрадиолом. Из бензольной вытяжки выделяют IV, выход 50%, т. пл. 165—167,5° (из разб. CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ +1° (±2°) (сп.); диацетат IV, т. пл. 111—113° (из разб. сп.). При гидрировании 1,0 г I в 70 мл абс. спирта в присутствии 0,6 мл лед. CH_3COOH и II при 115° (2 часа) получено 740 мг IV и 130 мг фенольных продуктов, закристаллизовать которые не удалось. 757 мг метилового эфира I (т. пл. 196,0—196,5°) в 75 мл CH_3OH гидрируют при 100° (1 час) в присутствии 0,5 мл лед. CH_3COOH и II; остаток после удаления р-рителя очищают хроматографией на Al_2O_3 из смеси эфир-C_6H_6 (2:1) и получают V, выход 84%, т. пл. 150—154° (из разб. сп.), $[\alpha]^{25}D$ 0 (±3°) (CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 269 мμ (lg ε 2,66). В. К.

65059. Полный синтез 11-кетостероидов. Сторк, Лоуэнтал, Мукхарджи (A total synthesis of 11-oxygenated steroids. Stork Gilbert, Loewenthal H. J. E., Mukharji P. C), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 501—502 (англ.)

XUM

Кратко описан полный синтез Δ^4-*D*-гомоандростентриона-3,11,16 (**I**). 2-метил-6-метокситетралон-1, полученный из 6-метокситетралона-1 через 2-оксиметиленовое производное, обрабатывают иодметилатом 4-диэтиламинобутанона-2 в присутствии *трет*-C_4H_9OK и получают 11-метил-7-метокси-1,2,3,9,10,11-гексагидрофенантренон-3 (**II**), т. пл. 87—87,5° $\lambda_{макс}$ (в сп.) 328 *мμ* (ε 22000). **II** восстанавливают $NaBH_4$ в 11-метил-7-метокси-1,2,3,9,10,11-гексагидрофенантренол-3 (т. пл. 105—106°), который гидрированием над $Pd/SrCO_3$ переводят в 11-метил-7-метокси-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантренол-3 (**III**), т. пл. 117—119°. Из **III** восстановлением Li в жидком NH_3 и омылением CH_3O-группы кипячением с конц. HCl получают 11-метил-Δ^8-додекагидрофенантренол-3-он-7 (**IV**), т. пл. 137—138°; семикарбазон, т. пл. 231—233° (разл.). Бензоат **IV** (т. пл. 143—144°) переводят в K-енолят, алкилируют 3-бензилоксибутилбромидом (**Va**) или-иодидом (**Vб**); полученный продукт аналогично алкилируют CH_3J, переводят действием *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и CH_2OHCH_2OH в кеталь, удаляют $C_6H_5CH_2$-группу действием Na в жидком NH_3, окисляют 3-оксигруппу действием CrO_3 в пиридине, кислотным гидролизом разрушают кеталь, проводят циклизацию и фракционированной кристаллизацией полученного продукта из смеси этилацетат-циклогексан выделяют C_{10}-эпимерные $\Delta^{4,\ 9(11)}$-D-гомоандростадиендионы-3,16 (**VIa** и **VIб**) с т. пл. 206 и 148°, соответственно, в отношении 1 : 1. Стереохимич. строение **VIa** подтверждено превращением в известный $\Delta^{4,\ 9(11),\ 16}$-D-гомоандростатриенон-3 (**VII**). Продукт восстановления **VIa** действием $NaBH_4$ в C_2H_5OH окисляют MnO_2 в $CHCl_3$ и получают $\Delta^{4,\ 9(11)}$-D-гомоандростадиенол-16-он-3 (т. пл. 186—188°), *n*-толуолсульфонильное производное которого (т. пл. 173—174°) при кипячении с коллидином превращается в **VII**, т. пл. 150,8—151,8°. Превращение **VI** а в **I** осуществляют по схеме: **VIa** ⟶ 9,10-бромгидрин ⟶ 9-бром-11-кетон → **I**, т. пл. 206,5—208°. Для перехода от **IV** к **I** можно использовать также следующие превращения; ацетат **IV** (т. пл. 137—138°) подвергают озонолизу, образующийся енольный лактон кетокислоты обрабатывают при —30° реактивом Гриньяра из 5-хлор-2-метилпентена-1, полученный продукт циклизуют и получают 11-метил-8-[3′-метилбутен-3-ил-(1′)]-Δ^8-додекагидрофенантренол-3-он-7 (**VIII**), выделенный в виде *n*-бромбензоата, т. пл. 105—107,5 и 129°. При метилировании **VIII** CH_3J образуются C_{10}-эпимерные 8,11-диметил-8-[3′-метилбутен-3′-ил-(1′)]-$\Delta^{9(13)}$-додекагидрофенантренол-3-оны-7 (**IXa** и **IXб**), выделенные в виде *n*-нитробензоатов с т. пл. 157—158 и 148°. При озонолизе **IXa** и последующей циклизацией образуется **VII**, имеющий ту же конфигурацию, что и в случае получения из **VIa**. **V** получают присоединением $C_6H_5CH_2OH$ к этиловому эфиру кротоновой к-ты, восстановлением полученного продукта до 3-бензилоксибутанола-1 (**X**) (т. кип. 98—107°/1 *мм*) и обработкой **X** PBr_3 (или PJ_3); т. кип. **Va** 83—86°/0,5 *мм*. В. К.

65060. Синтез сильных оральных анаболитических андрогенных стероидов. Герр, Хогг, Левин (Synthesis of potent oral anabolic-androgenic steroids. Herr M. E., Hogg J. A., Levin R. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 500—501 (англ.)

Описано получение 17-метил-Δ^4-андростендиол-11β,17β-она-3 (**I**), 9α-фтор-17-метил-Δ^4-андростендиол-11β,17β-она-3 (**II**) и 9α-фтор-17-метил-Δ^4-андростенол-17β-диона-3,11 (**III**) и показано, что **I**, **II** и **III** обладают след. активностью по отношению к 17-метилтестостерону (**IV**); (в-во; анаболитич.; андрогенная активность): **IV**, 1,0, 1,0; **I**, 2,9, 0,9; **II**, 20,0; 9,5; **III**, 22,0, 8,5. При действии пирролидина на Δ^4-андростенол-11β-дион-3,17 образуется 3-(N-пирролидинил)-$\Delta^{3,5}$-андростадиенол-11β-он-17 (**V**), т. пл. 190° (разл.), [α]*D* —81°. При взаимодействии **V** с избытком CH_3MgBr с последующим щел. гидролизом образуется **I**, т. пл. 205—209°, [α]*D* +125°. Из 17-метил-Δ^4-андростенол-17β-диона-3,11 и пирролидина образуется 3-(N-пирролидинил)[17-метил-$\Delta^{3,5}$-андростадиенол-17β-он-11, т. пл. 175—185° (разл.), [α]*D* —90°, восстановление которого $LiAlH_4$ и последующий гидролиз дают **I**, 17-метил-$\Delta^{4,9(11)}$-андростадиенол-17β-он-3 (**VI**). т. пл. 170—172°, [α]*D* +57°, получается из 17-метил-Δ^4-андростендиол-11α,17β-она-3 (**VII**) при действии щелочи на его 11-тозилат (т. пл. 141—144° (разл.), [α]*D* +41°), а также при действии избытка CH_3MgBr на 3(N-пирролидинил)-$\Delta^{3,\ 5,\ 9(11)}$-андростатриенон-17 с последующим щел. гидролизом. **VI** был превращен во **II** по известному методу (РЖхим, 1954, 18117; 1956, 25792). При действии N-бромацетамида на **VI** в водн. к-те и ацетоне при 15° образуется 9α-бром-17-метил-Δ^4-андростендиол-11β,17β-он-3 (**VIII**), т. пл. 150—154° (разл.), [α]*D* +112°. При титровании р-ра **VIII** в CH_3OH 1 *экв* 0,1 н. р-ра NaOH образуется 9β,11β-окись 17-метил-Δ^4-андростенол-17β-она-3 (**IX**), т. пл. 183—185°, [α]*D* —40°. При действии на **IX** 48%-ной HF получается **II**, т. пл. 270° (разл.), [α]*D* +109° (сп.). При окислении **II** CrO_3 в CH_3COOH образуется **III**, т. пл. 213—220° (разл.), [α]*D* +144°. Приведены данные УФ-спектра для **I** и **II**. Все [α]*D*, кроме указанных, измерены в $CHCl_3$. С. А.

65061. Синтез 9α-замещенных-Δ^4-андростенол-11β-дионов-3,17. Ленхард, Бернстейн (The synthesis of 9 α-sybstituted Δ^4-androstene-11β-ol-3, 17-diones. Lenhard Robert H., Bernstein Seymour), J. Amer. Chem., Soc., 1953, **77**, № 24, 6665—6667 (англ.)

С целью испытания биологич. активности был проведен синтез андрогенных стероидов, α-замещ. при $C_{(9)}$, исходя из $\Delta^{4,\ 9(11)}$-андростадиендиона-3,17 (**I**). Обработка 1 *г* **I** N-бромацетамидом и $HClO_4$ в водн. диоксане (25°, 1 час) привела к 1,07 *г* 9α-бромо-Δ^4-андростенол-11β-диона-3,17 (**II**), т. пл. 171,5—172° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ +190° (c 0,721), который (100 *мг*) при кипячении с безводн. CH_3COOK в абс. спирте (46 час.) дает 9β,11β-окись Δ^4-андростендиона-3,17 (**III**), выход 51 *мг*, т, пл. 181—182° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ +38° (*c* 0,525). При действии сухого HCl (газа) на 300 *мг* **III** в $CHCl_3$ (0°, 4,5 часа) получено 161 *мг* 9α-хлор-Δ^4-андростенол-11β-диона-3,17 (**IV**), т. пл. 243,5—245,5° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ + 194° (*c* 0,733). 300 *мг* **III** под действием безводн. HF в $CHCl_3$ (0°, 4,5 часа) дали 87 *мг* 9α-фтор-Δ^4-андростенол-11β-диона-3,17 (**V**), т. пл. 249,5—250° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ + 184° (*c* 0,593). Наконец, обработка 300 *мг* **III** $HClO_4$ в тетрагидрофуране (20°, 5,5 часа) привела к 158 *мг* Δ^4-андростендиол-9α,11β-диона-3,17 (**VI**), т. пл, 249,5—250° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +223° (*c* 0,242). **II** и **III** обнаруживают андрогенную активность. Все [α]*D* определены в $CHCl_3$. Приводятся спектральные характеристики полученных соединений. А. К.

65062. Окисление надбензойной кислотой ацетата вещества «L» Рейхштейна. Лидс, Фукусима, Галлагер (Perbenzoic acid oxidation of Reichstein's «L» acetate. Leeds Norma S., Fukushima David K., Gallagher

XUM

T. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 8, 2265—2266 (англ.)

При окислении 3β-ацетата аллопрегнандиол-3β,17α-она-20 (в-во «L») (I) надбензойной к-той (II) получен изоандростерон (III). При более длительном окислении I в присутствии n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (IV) получен 3β-ацетат изоандрололактона (V). Таким образом III является промежуточным в-вом. К 5 *мл* р-ра 275 *мг* I в C_6H_6 (VI) добавлено 2,2 *мл* 0,65 *M* р-ра II, 19 *мл* IV в 0,025 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,3 *мл* CH_3COOH. Р-р оставлен на 7 дней в темноте при 20°. После хроматографии на силикагеле (VII) (эф.-петр. эф.) получено 43% V, т. пл. 159—160° (эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ —42° (диоксан). Из первых фракций (50% петр. эф.) получено 36 *мг* 3β-ацетата II. Р-р 305 *мг* I в 2,8 *мл* 0,35 *M* II в VI обработан через 2 дня. После омыления 3,2 *мл* 1,25 н. NaOH в 8 *мл* CH_3OH при ~20° продукт извлечен эфиром и отмыт от щелочи. Из водно-щел. р-ра при подкислении выделено 48 *мг* (Va). После ацетилирования получен V. Из эфирного р-ра после хроматографии на VII из головных фракций получено 102 *мг* III, т. пл. 175—176°. И. Г.

Va R=H; V R=CH_3CO

65063. Гидроксилирование Δ^{17}-20-цианпрегненонов перманганатом калия. Талл, Джонс, Робинсон, Тишлер (Hydroxylation of Δ^{17}-20-cyanopregnenes by potassium permanganate. Tull Roger, Jones R. E., Robinson S. A., Tishler Max), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 1, 196—198 (англ.)

С целью получения продуктов, необходимых для синтеза кортизона, исследована р-ция гидроксилирования некоторых цианпрегненов. Показано, что при действии $KMnO_4$ на ацетат Δ^{17}-20-цианпрегнен-21-ол-3,11-диона(I) образуется промежуточный 17α-оксициангидрин, который при обработке K_2CO_3 превращается в 21-ацетат прегнан-17α,21-диол-3,11,20-триона (II). Если эту р-цию проводить в присутствии органич. оснований, выход II может быть поднят с 45 до 70%, а при pH 9 доведен до 80—90%. К р-ру 0,226 моля I, т. пл. 195—199°, в 2,9 *л* ацетона при —5° прибавляют 180 *мл* пиперидина и 0,545 моля $KMnO_4$. Через 30 мин. прибавляют по каплям р-р 18 *мл* лед. CH_3COOH в 225 *мл* ацетона при 2°. После обработки разб. HCl (к-та) реакционную смесь извлекают $CHCl_3$. Отделенный хлороформный экстракт встряхивают с 5%-ным р-ром K_2CO_3. Продукт р-ции перемешивают после отгонки $CHCl_3$ и обработки петр. эфиром со смесью изопропилового спирта-абс. эфира (1 : 1). Получают II, выход 80%, т. пл. 232,5—234,5°, $[\alpha]^{25}D$ —82,3 (*c* 1, ацетон). II получают с выходом 69% аналогично из геометрич. изомера I с т. пл. 132—134°. Таким же образом диацетат Δ^{17}-20-цианпрегнен-3α,21-диол-11-она переводят в 3,21-диацетат прегнан-3α,17α,21-триол-11,20-диона (III), выход 74,6%, т. пл. 237—238°; 21-ацетат Δ^{17}-20-цианпрегнен-3α,21-диол-11-она дает 21-ацетат прегнан-3α,17α,21-триол-11,20-диона (IV), выход 75%, т. пл. 222—226,5°; 21-ацетат Δ^{17}-20-цианпрегнен-11β,21-диол-3-она дает 21-ацетат прегнан-11β,17α,21-триол-3,20-диона, выход 59%, т. пл. 218—220° (из ацетона-петр. эф.). Ацетилированием IV получают III, выход 93%, т. пл. 232—235°. Однако гидроксилировать таким путем Δ^{17}-20-цианпрегнен-3α,21-диол-11-он не удалось. Г. С.

65064. 3,20-Дисемикарбазон ацетата кортизона. Жоли, Номине, Жолли (Disemicarbosone-3,20 de l'acétate de cortisone. Joly Robert, Nominé Gérard, Jolly Jean), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 5, 837 (франц.)

160 *мл* 98,5%-ной CH_3COOH нагревают до 50° в токе N_2 и добавляют 20 *г* 21-ацетата 4-бромпрегнандиол-17α,21-триона-3,11,20, 22,4 *г* $NH_2NHCONH_2 \cdot HCl$ и 52 *г* Na_2HPO_4. Через 4 часа при 50° выливают в 1500 *мл* теплой воды, вымораживают, кристаллы промывают, сушат, перекристаллизовывают из этоксиэтанола и получают 3,20-дисемикарбазон ацетата кортизона, выход 65—70%, т. разл. >240°, $[\alpha]D$ +198 ± 3° (*c* 1; пиридин), $\lambda_{макс}$ 269 *мμ*, $\varepsilon_{макс}$ 32 400 (сп.). М. Б.

65065. Производные кортикостероидов. Системы, возникающие при превращениях, катализируемых кислотами и щелочами. Грейбер, Снодди, Уэндлер (Cortical steroid derivatives. Graber R. P., Snoddy C. S., Wendler N. L.), Systems arising from acid.-base-catalysed transformations. Chemistry and Industry, 1956, № 2, 57—58 (англ.)

Обработка 9β,11β-окиси ацетата Δ^4-прегнендиол-17α,21-диона-3,20 (I) разб. $HClO_4$ в водн. диоксане приводит к 9α-оксигидрокортизону, т. пл. 243—249° (разл.) $[\alpha]D$ +152 (ацетон), в то время как I, обработанный 60%-ной $HClO_4$ в $CHCl_3$ (0°), дает 10—15% ацетата кортизона и главным образом соединение с т. пл. 255—260° (разл.), $[\alpha]D$ +293° (CH_3COOH), являющееся, повидимому, ацетатом 17α-окси-$\Delta^{8(14)}$-дегидрокортикостерона (II) или его эпимером по $C_{(9)}$. Окислением II с помощью CrO_3 в пиридине получен ацетат $\Delta^{4,8(14)}$-9ξ-прегнадиендиол-17α,21-триона-3,11,20 (III), т. пл. 225—229°, $[\alpha]D$ +449°, который гидрировался в ацетат $\Delta^{8(14)}$-ξ-прегнендиол-17α,21-триона-3,11,20, т. пл 196—198,5°, $[\alpha]D$ +306°. Изомеризацией III CH_3ONa и ацетилированием получен ацетат Δ^8-дегидрокортизона (IV), т. пл. 249—250° (разл.), $[\alpha]D$ +422°, идентичный с полученным при дегидробромировании ацетата 9α-бромкортизона (V) с пиридином. Гидрирование IV привело к ацетату Δ^8-прегнендиол-17α,21-триона-3,11,20, т. пл. 213—216°, $[\alpha]D$ +157°. Строение IV подтверждается последовательным омылением, расщеплением HJO_4, восстановлением в жидком NH_3, метилированием CH_2N_2 и окислением CrO_3, причем получен метиловый эфир 17α-окси-3,11-дикетоэтиохолановой к-ты (VI), т. пл. 207—211,5°. Дегидробромирование V LiCl в $HCON(CH_3)_2$, так же как обработка IV HCl в $CHCl_3$ привели к ацетату 14-изо-Δ^8-дегидрокортизона (VII) т. пл. 190—193°, $[\alpha]D$ +348°, диацетат VII, т. пл. 183—185°, $[\alpha]D$ +275°. Гидрированием II был получен ацетат $\Delta^{8(14)}$-прегнентриол-11β,17α,21-диона-3,20 (VIII), т. пл. 195—197°, $[\alpha]D$ +165°, превращенный в 11-мезилат VIII (VIIIa), т. пл. 142—144° (разл.), $[\alpha]D$ +131,5°. Кипячение VIIIa с пиридином превратило его в $\Delta^{8(14),9(11)}$-5ξ-прегнадиендиол-17α,21-дион-3,20, т. пл. 180—185°, $[\alpha]D$ +79°, изомеризованный с помощью HCl в $CHCl_3$ в $\Delta^{8,14}$-5ξ-прегнадиендиол-17α,21-дион-3,20, т. пл. 212—214°, $[\alpha]D$ —26,2°. В статье приводятся спектральные характеристики полученных соединений. $[\alpha]D$, кроме отмеченных, определены в $CHCl_3$. А. К.

II R= OH, H; III R=O

65066. О растительных сердечных ядах. Сообщение XXVII. Об адинерине и нериантине. Чеше, Снацке (Über pflänzliche Herzgifte. XXVII. Mitteilung: Über Adynerin und Nerianthin. Tschesche Rudolf, Snatzke Günther), Chem. Ber., 1955, 88, № 4, 511—520 (нем.)

Дан критич. обзор современных воззрений на строение кардиотонически неактивных соединений, выделенных из листьев *Nerium oleander* (*Apocynaceae*) — адинерина (I, R = дигиноза) и нериантина (II). Авторы подтверждают ранее предложенную (РЖХим, 1956, 3985) для I ф-лу с тем лишь изменением, что окси-группа у C_3 имеет не α-, а β-конфигурацию, как в дигитоксине. Строение I подтверждается тем, что тетрагидро-

ангидроадинеригенин во всех отношениях (т-ры плавления смешанных проб, значения R_F в различных р-рителях, кривые ИК-спектров) оказался идентичным с известным дигидроангидродигитоксигенином (III).

I с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (20°, 2 дня) дает моноацетат, т. пл. 206—208° (из хлф.-петр. эф.). Местоположение двойной связи может быть только у C_8— C_9, что подтверждается положительной р-цией Тортелли — Яффе и тем, что она не гидрируется. Кардиотонич. неактивность I объясняется положением двойной связи и β-конфигурацией 3 OH-группы. Для нериантогенина предлагается возможная, но не окончательная ф-ла (IV). Положение оксигруппы у C_{14} сомнительно, так как при воздействии спирт. щелочи из IV не образуется изосоединения; вероятнее, что OH расположен у C_{15}. Сходство УФ-спектров IV и ангидрогитоксигенина (V) говорит о том, что IV является производным V, а не β-ангидроолеандригенина (VI), как предполагали ранее (РЖХим, 1955, 14077) на основании сходства т-р плавления IV и VI и их ацетатов. Установлено, что IV и VI резко различаются по значениям R_F (IV — 0,48, VI — на стартлинии) и по УФ-спектрам. При обработке IV спирт. щелочью (кипячение, 2 часа) выделено соединение, с т. пл. 208—218°, $\lambda_{макс}$ 264 *мμ*, не характерное для изосоединения. Приведены УФ-спектры IV, ацетата IV, II и ИК-спектры III и ацетата I. Сообщение XXVI, см. РЖХим Бх, 1956, 14680. Л. Г.

65067. Конформация ψ-эфедрина; медные внутренние комплексы 2-аминоспиртов. Фёлди, Фёлди, Фёлди (Conformation of ψ-ephedrine; copper chelates of 2-amino-alcohols. Földi Zoltán, Földi Tamas, Földi Andràs), Chemistry and Industry, 1955, № 41, 1297—1299 (англ.)

Показано, что (±)- ψ-эфедрин (I) в водн. среде образует неионный внутренний медный комплекс (II), выход 98—99%, т. пл. 209—210° (разл.). В тех же условиях (±)-эфедрин (III) дает катионный комплекс (IV), выход 85%, т. пл. 165° (разл.). IV при обработке холодным ацетоном теряет 3 молекулы H_2O и превращается во внутренний комплекс, подобный III, т. пл. 169—171° (разл.), а холодным C_6H_6 — во внутренний комплекс, сольватированный 1 молекулой C_6H_6, т. пл. 157—158° (разл.). IV значительно менее устойчив, чем II; это является, по мнению авторов, одним из доказательств наличия в I водородной связи, образующей внутрикомплексный цикл, и отсутствие этого цикла в III. При добавлении к эквимолекулярной смеси I и III кол-ва Cu^{++}, эквивалентного одному из них, образуется только II, выход 87%, что может служить новым методом разделения I и III. Получены также медные комплексы 1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиолов-1,3: (±)-*трео*-изомер, т. пл. 153—154°; (±)-*эритро*-изомер, т. пл. 123—123,5°; (+)-*трео*-изомер в 3 модификациях, т. пл. 133—134°, т. пл. 162—163°, т. пл. выше 270°. Медный комплекс (±)-N-метилэфедрина, т. пл. 176—177° (разл.), сольват с C_6H_6, т. пл. 175—176°. Медный комплекс (±)-α-оксигомовератриламина, $(C_{10}H_{15}O_3N)_2Cu \cdot 3H_2O$, т. пл. 165—166,5° (разл.). Кобальтовый (Co^{++}) комплекс I, т. пл. выше 270°. Бензальэтаноламин, этаноламин давали только окрашенные р-ры с Cu^{++}; 2-фенил-5-(3,4′-диметоксифенил)-оксазолидин, 1,3-аминоспирты, тропин и 2-метил-4-амино-5-оксиметилпиримидин с $Cu(OH)_2$ не реагировали. Л. Н.

65068. Выделение супинина из ***Tournefortia sarmentosa*** **Lam. Кроули, Калвенор** (Occurrence of supinine *Tournefortia sarmentosa* Lam. Crowley H. C., Culvenor C. C. J.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 3, 464—465 (англ.)

Tournefortia sarmentosa содержит на сухое растение соответственно свободных оснований и N-оксидов в листьях 0,017 и 0,048%; в стеблях 0,057 и 0,12%. Присутствуют, по крайней мере, 6 алкалоидов со значениями R_f 0,61, 0,57, 0,50, 0,37, 0,25, 0,09. Алкалоид с R_f 0,37 идентичен супинину; его содержание в листьях составляет 0,04% и в стеблях 0,15% (в обоих случаях в преобладающем кол-ве в форме N-оксида). Идентификация других составных частей из-за малых кол-в не проводилась. Л. А.

65069. Алкалоиды ***Rauwolfia sellowii.*** **Хокстейн** (Alkaloids of *Rauwolfia sellowii*. Hoshstein F. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5744—5745 (англ.)

Из коры корней бразильского растения *Rauwolfia sellowii* выделены (перечисляются алкалоиды и их содержание в %): арицин, 1; аймалин, 1,35; аймалицин, 0,001; резерпин, 0,002; тетрагидроальстонин, 0,002 и неидентифицированные основания A и B. А. Б.

65070. Изучение алкалоидов. IX. Алкалоиды ***Rauwolfia*****. IV. Выделение резерпина и других алкалоидов из** ***Rauwolfia sellowii*** Muell. Argov. **Пакраши, Дьерасси, Васицкий, Ньюс** (Alkaloid studies. IX. *Rauwolfia* alkaloids. IV. Isolation of reserpine and other alkaloids from *Rauwolfia sellowii* Muell. Argov. Pakrashi S. C., Djerassi Carl, Wasicky Richard, Neuss N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6687—6689 (англ.)

Из 1 *кг* сухой коры корней алкалоиды экстрагировали кипящим CH_3OH. Р-р оснований в разб. CH_3COOH извлекали $CHCl_3$ (фракция **а**); далее р-р нейтрализовали до pH 7 и извлекали $CHCl_3$ (фракция **б**). Смеси оснований хроматографировали на Al_2O_3 из C_6H_6; вымывание производили C_6H_6, C_6H_6 + эфир, $CHCl_3$, $CHCl_3$ + + CH_3OH. Из **а** выделены; 56 *мг ру*-тетрагидроальстонина, 13,5 *г* арицина, 60 *мг* тетрафиллицина (I), 15 *мг* резерпина и 1 *г* аймалина (II). Из **б** выделены: 0,1 *г* I, 1,23 *г* II, 9 *мг* аймалицина, 22 *мг* нового алкалоида аймалидина $C_{20}H_{24}O_2N_2$, т. пл. 241—242° (из CH_3OH), p*K* 6,3 [80%-ный $HCON(CH_3)_2$], цветные р-ции и УФ-спектр идентичны таковым для II, в ИК-спектре полоса 5,77μ (CO-группа в 5-членном цикле). Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 39690. А. Д.

65071. Радиальная хроматография на бумаге алкалоидов ***Rauwolfia*****. Дхар, Бхаттачарджи, Дхар** (Circular paper chromatography of *Rauwolfia* alkaloids. Dhar M. M., Bhattacharji S., Dhar M. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 14**, № 12, B672—B673 (англ.)

Приведены результаты хроматографии на бумаге (ватман № 1) алкалоидов *Rauwolfia*. Перечисляются названия алкалоидов и величины R_f в системах 2 н. CH_3COOH — этилацетат (1 : 1), 1%-ный NH_4OH — диоксан — петр. эфир с т. кип. 60—80° (1 : 1 : 1), 1%-ный NH_4OH — диоксан — петр. эфир. (2 : 1 : 2), 1 н. HCl — *н*-бутанол (1 : 1) : резерпин, 0,98, 0,80, 0,50 (0,85), 0,98; метиловый эфир резерпиновой к-ты, 0,22 (0,37), 0,13, 0,04, 0,85; резерпиновая к-та, 0,100, 0,00, 0,00, 0,60; иохимбин, 0,136, 0,70, 0,62, 0,67;

XUM

коринантин, 0,210, 0,62; 0,56, 0,76; α-иохимбин (раувольсцин), 0,110, 0,85, 0,82, 0,76; раунесцин, 0,120, 0,78, 0,56; 0,78; алкалоид С 0,600, 0,95, 0,92, 0,97; δ-иохимбин, 0,730, 0,98, 0,98, 1,00; изораухимбин 0,067, 0,50, —, 0,90; сарпагин 0,067 (0,18), 0,005, 0,005, 0,50 (0,88). Положение пятен устанавливали по их флюоресценции в УФ-свете после опрыскивания хроматограммы 1%-ным метанольным р-ром HCl и высушивания. А. Д.

65072. Алкалоиды двух бразильских растений семейства *Apocynaceae*: *Rauwolfia grandiflora* Mart. и *Lochnera* (*Vinca*) *rosea* (L.) Reichb. *var. alba* (Sweet) Hubbd. **Морс, Залцман, Бирбум, Пакраси, Дьерасси** (Alkaloids of two brazilian *Apocynaceae*: *Rauwolfia grandiflora* Mart. and *Lochnera* (*Vinca*) *rosea* (L.) Reichb. *var. alba* (Sweet) Hubbd. Mors Walter B., Zaltzman Perola, Beereboom J. J., Pakraschi S. C., Djerassi Carl), Chemistry and Industry, 1956, № 11, 173—174 (англ.)

Из корней *R. grandiflora* Mart. выделен резерпин (0,08%). Из целого растения *Lochnera* (*Vinca*) *rosea* выделены аймалицин (0,036%), серпентин (0,02%) и новый алкалоид лохнерин (0,009%) $C_{20-21}H_{26-28}N_2O_2$, т. пл. 200—201 $[\alpha]^{21}D$ +50° (сп.), содержащий одну NCH_3- и одну OCH_3-группы. Разделение алкалоидов проводили методом хроматографии и противоточного распределения в системе $CHCl_3$ — цитратно-фосфатный буфер с pH 6 и 7,4 и кристаллизацией из CH_3OH. А. Д.

65073. О кураре-алкалоидах из калебасс. Сообщение 18. Превращение С-дигидротоксиферина в С-калебассин (С-токсиферин II). Асмис, Шмид, Каррер (Umwandlung von C-Dihydro-toxiferin in C-Calebassin (-C-Toxiferin II). 18. Mitteilung über Curare-Alkaloide aus Calebassen. Asmis H., Schmid H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 2, 440—441 (нем.)

Осуществлено превращение *С*-дигидротоксиферина (I) (см. сообщение 17, РЖХим, 1956, 54579) в С-калебассин (II). Превращение I во II формально состоит в присоединении Н — ОН. Р-ция не идет без кислорода воздуха, а также в водн. или спирт. среде. Р-р 42 *мг* I в 1,26 *мл* CH_3COOH, 1,7 *мл* C_5H_5N и 0,3 *мл* воды нагревали 7 час. при 120—130° в запаянной трубке. Продукт р-ции превращали на ионообменнике в хлорид, идентичный хлориду II. Т. П.

65074. Дихлорхлорметохлориды стрихнина и бруцина. Клемперер, Уоррен (The dichloromethochlorides of strychnine and brucine. Klemperer Marjorie E. von, Warren F. L.), Chemistry and Industry, 1955, № 48, 1553 (англ.)

Дихлорхлорметохлориды стрихнина (I) и бруцина (II) образуются при продолжительном стоянии хлороформных р-ров оснований и более быстро при кипячении этих р-ров. I, $C_{22}H_{23}O_2N_2Cl_3 \cdot 0{,}25\ H_2O$, т. пл. 255—256°, $[\alpha]^{18}\ D$ +6° (*с* 1; H_2O). II, $C_{24}H_{27}O_4N_2Cl_3 \cdot 1{,}5\ H_2O$, т. пл. 200—220°. Из I и II в водн. р-ре с KJ получены дихлориодметилаты соответственно (III) и (IV), а солью Рейнеке — дихлоррейнекометилаты (V) и (VI). Попытки получить подобные производные вомицина, морфина, наркотина и ретрорсина были безуспешны. III, $C_{22}H_{23}O_2N_2Cl_2J \cdot H_2O$ т. разл. 210°. IV, $C_{24}H_{27}O_4N_2Cl_2J$, т. разл. 216°. V, $C_{22}H_{23}O_2N_2Cl_2 \cdot Cr(CNS)_4(NH_3)_2 \cdot 2C_3H_6O$. VI, $C_{24}H_{27}O_4N_2Cl_2 \cdot Cr(CNS)_4\ (NH_3)_2$. Л. А.

65075. Исследование синтетических аналогов алкалоидов *Erythrina*. **Кьяварелли, Роджерс, Марини-Беттоло** (Ricerche su prodotti di sintesi sul modello degli alcaloidi delle eritrine. Chiavarelli S., Rogers E. F., Marini-Bettòlo G. B.), Rend. Ist. super. sanita, 1954, **17**, № 9, 823—834 (итал.)

См. РЖХим, 1954, 25218.

65076. Синтез 2-карбоксидеоксиэзеролина через -β-метил-ψ-триптофан. Уиткоп, Хилл (The synthesis of 2-carboxydeoxyeserolines via β-methyl-ψ-tryptophan. Wiktop Bernhard, Hill Richard K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6592—6595 (англ.)

При нагревании в лед. CH_3COOH фенилгидразона 4-ацетамино-4,4-дикарбэтокси-2-метилбутиральдегида (I) получают I-ацетил-2,2-дикарбэтоксибиснордеоксиэзеролин (II). 2-карбоксибиснордеоксисеролин (III) синтезирован через промежуточные в-ва (IV, V, VI, VII). I получают по известному методу (Warner D. T., Moe O. A., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2763). В р-р 1,1 *г* диэтилформаминомалоната в 35 *мл* абс. спирта прибавляют р-р C_2H_5ONa (из 0,01 *г* Na и 15 *мл* спирта) и далее при охлаждении за 75 мин.— р-р 0,35 *г* α-метилакролеина в 7 *мл* спирта и оставляют на ночь при ~20°. Из альдегида получают фенилгидразон, выход 174 *мг* фенилгидразона 4-формамино-4,4-дикарбэтокси-2-метилбутиральдегида (VIII), т. пл. 92—94,5°. При кипячении VIII с 10-кратным кол-вом лед. CH_3COOH 3 часа образуется II, выход 40%, т. пл. 102° (из водн. CH_3OH). 50 *мг* II кипятят 30 мин. с $(CH_3CO)_2O$, выделяют 35 *мг* IV, выход 60%, т. пл. 150—168° (из CH_3OH). 5 *г* II растворяют в 15 *мл* горячего спирта, в р-р при-

II R = R′ = $COOC_2H_5$, R″ = $COCH_3$, R‴ = H
III R = COOH, R′ = R″ = R‴ = H
IV R = R′ = $COOC_2H_5$, R″ = R‴ = $COCH_3$
V R = COOH, R′ = $COOC_2H_5$, R″ = $COCH_3$, R‴ = H
VI R = R‴ = H, R′ = $COOC_2H_5$, R″ = $COCH_3$
VII R = R‴ = H, R′ = COOH, R″ = $COCH_3$

бавляют 50 *мл* 20%-ного KOH, оставляют при ~20° на 18 час., выделяют 4,2 *г* K-соли V, т. пл. 161—165°; V, т. пл. 110—111° (из сп.-эф.). K-соль V перегоняют в вакууме при 140—170°/0,1 *мм*, получают VI, т. пл. 67—69° (из пентана); пикрат, т. пл. 144—146° (из CH_3OH или эф.). 560 *мг* VI растворяют в CH_3OH и прибавляют 320 *мг* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, оставляют при ~20° на 30 час.; выделяют 365 *г* VII, т. пл. 106—108°. В р-р 170 *мг* VII в 3 *мл* горячей воды добавляют 950 *мг* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и кипятят 17 час., выделяют III, т. пл. 216—219°. В. Ш.

65077. Синтез этилового эфира карпириновой кислоты. Говиндачари, Нарасимхан, Раджадурай (Synthesis of ethyl carpyrinate. Govindachari T. R., Narasimhan N. S., Rajadurai S.), Chemistry and Industry, 1956, № 2, 53 (англ.)

Синтезирован этиловый эфир 2 ω-карбоксигептил-5-окси-6-метилпиридина (I), идентичный этиловому эфиру карпириновой к-ты; этим подтверждены предложенные ранее ф-лы алкалоида карпаина и этилового эфира карпамовой к-ты (РЖХим, 1954, 41246). Конденсацией 5-метокси-2-метилпиридина с ω хлорамилацетатом в присутствии KNH_2 в жидком NH_3 получен 2-ω-ацетоксигексил-5-метоксипиридин, т. кип. 162°/1 *мм*. После гидролиза и обработки $SOCl_2$ выделен 2-ω-хлоргексил-5-метоксипиридин, т. кип. 154°/2,5 *мм*, далее р-цией с $NaCH(COOC_2H_5)_2$, последующим гидролизом и деметилированием (HBr-к-той) синтезирован 2-ω-карбоксигептил-5-оксипиридин. Обработкой последнего в-ва CH_2O в щел. р-ре получен 2-ω-карбоксигептил-5-окси-6-оксиметилпиридин, пикрат этилового эфира, т. пл. 113—115°. Из этилового эфира после обработки $SOCl_2$ с последующим восстановлением в спирт. р-ре с Pt из PtO_2, образуется смесь стереоизомеров, дегидрированных в I, т. пл. 78°. Л. Ш.

65078. Строение никотеллина. Куфнер, Фадерль (Die Konstitution des Nicotellins. Kuff-

XUM

ner Friedrich, Faderl Norbert), Monatsch. Chem., 1956, **87**, № 1, 71—81 (нем.)

Установлено, что никотеллин (I) является 2,4-ди (β-пиридил)-пиридином. В р-рах после окисления I $KMnO_4$ были идентифицированы при помощи хроматографии на бумаге к-ты: никотиновая, пиридин-2,4-дикарбоновая, α-карбоновая к-та 3,4-дипиридила (II). В-во из пятна, соответствующего II, было вымыто спиртом и декарбоксилировано (300°, 15 мин.), после чего хроматографией на бумаге было установлено наличие 3,4′-дипиридила. Т. П.

65079. Об алкалоидах из коры гранатового дерева. IV. Фогль, Бьянкетти (Über die Alkaloide der Granatapfelbaumrinde. IV. Vogl O., Bianchetti G.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 6, 1024—1030 (нем.)

Приведены результаты исследования 5 образцов коры гранатового дерева по известному методу (Galinovsky, Vogl, Monatsh. Chem., 1952, **83**, 1055). При этом подтверждено наличие изопельтьерина в кол-ве 30—40% от суммы алкалоидов. Оптически активный метилизопельтьерин полностью рацемизуется в слабощел. р-рах при 20°, не претерпевая разложения. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 29268. Т. П.

65080. Вещества из австралийских видов *Flindersia*. VIII. Строение макулина. Гелл, Хьюз, Ритчи (The chemical constituents of australian *Flindersia* species. VIII. The structure of maculine. Gell R. J., Hughes G. K., Ritchie E.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 3, 422—423 (англ.)

Макулин (I), алкалоид *Flindersia maculosa* Lindl., гидрировали с Pt (из PtO_2) в спирт. р-ре. Продукт р-ции деметилировали кипячением с 5 н.HCl. Получено в-во, идентичное 3-этил-6,7-метилендиокси-2,4-диоксихинолину (II), синтезированному из 3,4-метилендиоксианилина (III) и диэтилового эфира этилмалоновой к-ты (IV). Таким образом, установлено, что I представляет собой 6,7-метилендиоксидиктамнин. 1,40 *г* III и 1,88 *г* IV в 20 *мл* дифенилового эфира кипятят 45 мин., охлаждают, прибавляют 59 *мл* гексана, выпавший осадок растворяют в водн. NaOH и добавлением CH_3COOH осаждают II, выход 30%, т. пл. 300—303° (из сп.); ацетильное производное II, т. пл. 292—295° (из сп.). Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 35994. Л. Н.

65081. Превращение дигидрокодеинона в дигидротебаин. Хомейер (Conversion of dihydrocodeinon to dihydrothebaine. Homeyer A. H.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 370 (англ.)

Из дигидрокодеинона (I) при действии метилсульфата в присутствии алкоголята Na был получен Δ^6-дигидротебаин (II). 15 *г* I добавлены к р-ру 1,25 *г* Na в смеси 180 *мл трет*-бутанола и 2 *мл* CH_3OH. После растворения I прибавлен р-р 6,3 *г* метилсульфата в 20 *мл трет*-бутанола. После часа стояния при ~20° смесь кипятили 1 час. После отгонки р-рителя к остатку прилито 500 *мл* воды с небольшим кол-вом NH_4OH. Получено 10 *г* II, т. пл. 162—163° (из сп. и затем из этилацетата). А. Л.

65082. Превращение бульбокапнина в морфотебаин. Эр, Тейлор (The conversion of bulbocapnine into morphothebaine. Ayer W. A., Taylor W. I.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 472 (англ.)

При расщеплении CH_2O_2-группы в бульбокапнине (I) получен морфотебаин (II). К р-ру 400 *мг* I в 50 *мл* эфира и 500 *мл* жидкого NH_3 добавлен Na до сохранения синего цвета в течение 1 часа, выделено 130 *мг* I и 165 *мг* II. Л. А.

65083. Алкалоиды. Часть VII. Ламбертин и берламбин. Чаттерджи, Майти (Plant alkaloids. Part VII. Lambertine and berlambine. Chatterjee R., Maiti P. C.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 9, 609—610 (англ.)

Установлено, что ламбертин (I) идентичен с дигидроангидроберберином. Берламбин (II) идентичен с оксиберберином. Авторы предполагают, что I и II образуются в растении из берберина в процессе восстановления и окисления соответственно. Часть VI см. РЖХим, 1955, 14092. Л. А.

65084. Восстановление оснований карбиноламинов боргидридом натрия. Бос (Reduction of carbinolamine bases with sodium borohydride. Bose S.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 7, 450—454 (англ.)

Гетероциклические карбиноламины — берберин (I), котарнин (II), гидрастинин (III) содержат группу $\overset{|}{\text{—N—}}$CH(OH)—, которая при восстановлении $NaBH_4$ или $LiAlH_4$ превращается в $\overset{|}{\text{—N—}}$$CH_2$—. По мнению авторов $NaBH_4$ может служить в качестве реагента для обнаружения карбиноламинной группы. К р-ру 0,18 *г* I в 20 *мл* спирта добавляют 50 *мг* $NaBH_4$, р-р оставляют на 48 час. в холодильнике, получают 70 *мг* дигидроангидроберберина (IV), т. пл. 166—167°. Восстанавливают аналогично 0,3 *г* II с помощью 0,2 *г* $NaBH_4$, выделяют 0,18 *г* бромгидрата гидрокотарнина (V), т. пл. 227—228° (из сп.). Из 0,5 *г* III получают 0,3 *г* бромгидрата гидрогидрастинина (VI), т. пл. 271—272° (из сп.); пикрат, т. пл. 173—174° (из сп.). К охлажд р-ру 0,1 *г* I в 100 *мл* $CHCl_3$ прибавляют р-р 20 *мг* $LiAlH_4$ в 10 *мл* $CHCl_3$, оставляют на 2 часа при 20°, далее кипятят 4 часа, получают 50 *мг* IV. Так же восстанавливают II и III до V и VI соответственно. Э. М.

65085. Алкалоиды маковых растений (*Papaveraceae*). V. Выделение стилопина из чистотела (*Chelidonium majus* L.). **Славик** (Alkaloide der Mohngewächse (*Papaveraceae*) V. Die Isolierung des Stylopins aus dem Schöllkraut (*Chelidonium majus* L.). Slavik J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 1, 198—201 (нем.; рез. русс.); Chem. listy, 1954, **48**, 1557 (чеш.)

См. РЖХим, 1955, 46033.

65086. Идентичность ликоремина и галантамина. Уайлдман (The identity of lycoremine and galanthamine. Wildman W, C,), Chemistry and Industry, 1954, № 47, 1453 (англ.)

Приводя сравнение свойств ликоремина, выделяемого из *Lycoris radiata*, и галантамина, выделяемого из *Galanthus woronowii* и *Leucojum vernum*, автор доказывает идентичность этих алкалоидов. Ю. В.

65087. Ликоринангидрометин. Сингу, Уео, Ядзима (Lycorineanhydromethine. Shingu T., Uyeo S., Yajima H.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3557—3558 (англ.)

Ликоринангидрометин (I) и дигидроликоринангидрометин (II) с CH_3J образуют не иодметилаты, а иодиды фенантридиниевых оснований (III) и (IV). При расщеплении III по Эмде не получен ликоринангидрогидрометин (V). Авторы предполагают, что Кондо и Кацура (Ber., 1940, **73**, 1424) имели не 1-иодметилат, а ангидроликориниодметилат (VI), расщепление которого по Эмде приводит к V (РЖХим, 1956, 956). III и IV при обработке щелочью дают димерные эфиры псевдооснований (VII) и (VIII). $KMnO_4$ и BrCN окисляют II в IV, дальнейшее окисление которого $K_4[Fe(CN)_6]$ приводит к фенантридону (IX). $LiAlH_4$ восстанавливает IV и IX до II. Иодгидрат I, т. пл. 186° (разл.; из сп.) и иодгидрат II, т. пл. 210° (из сп.) гидролизуются в водн. р-ре. Из 0,3 *г* I и 1 *мл* CH_3J (CH_3OH; 10 час. нагревания) получили 0,12 *г* III, $C_{17}H_{14}O_2NJ$, т. пл. 226° (разл. из воды). VII (из III) ($C_{34}H_{28}O_5N_2$) т. пл. 196° (разл., из метилэтилкетона). 0,3 *г* II с 2 *мл* CH_3J и 6 *мл* спирта нагревали 5 час. при 100°, выход IV 0,22 *г*, $C_{17}H_{16}O_2NJ$, т. пл. 105° (из сп.). Р-р 0,5 *г* II, 1,5 *г* BrCN нагревали в C_6H_6 6 час., получен IV-бромид, т. пл. 217° (разл. из воды), который восстановили $LiAlH_4$ до II. Из водн.

р-ра бромида щелочью осаждали **VIII**, $C_{34}H_{32}O_5N_2$, т. пл. 213° (разл., из бзл.). При окислении 0,2 *г* **II** в 8 *мл* ацетона 11 *мл* 1%-ного р-ра $KMnO_4$ (1 час) и последующей обработке **IV** щелочью получили 90 *мг* **VIII**. Р-р 85 *мг* бромида **IV** в 10 *мл* 50%-ного спирта нагревали

CH_3—N
R
I R=CH=CH_2
II R=C_2H_5
CH_3
V

с 70 *мг* KOH и 500 *мг* $K_4[Fe(CN)_6]$ 5 час., после охлаждения извлекали $CHCl_3$ **IX**, выход 53 *мг*, т. пл. 106° или 114° (из эф., в зависимости от скорости кристаллизации). А. Б.

65088. Исследование ИК-спектров поглощения стафизина и нового алкалоида. Дасгупта, Натх (A study of infra-red absorption spectra of staphisine and a new alkaloid. Dasgupta Sharda, Nath Bhola), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 12, 767—769 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения стафизина (**I**) и нового алкалоида (**II**), выделенных из *Delphinium staphisagria*. В спектре **I** отмечены интенсивные линии: 3,24 μ группы OH, участвующей в водородной связи, 6,19 μ — системы сопряженных двойных связей и 7,32 μ группы $>N-CH_3$, а также 3,43, 6,94 и 7,32 μ, связанные с наличием групп $>CH_2$ и (или) $-CH_3$. Высказано предположение, что **I** существует в виде димера, объединенного водородными связями, находящимися в сопряжении с двойными связями. В спектре **II** отмечены линии 3,43, 6,94 и 7,32 μ групп $>CH_2$ и (или) $-CH_3$, 7,32 μ группы $>N-CH_3$, 10,22 μ, *транс*-двойной связи, а также 6,08 и 7,85 μ, которые могут указывать на наличие групп $C=O$ или $-OCH_3$. При дегидрировании селеном **I** и **II** дают производные фенантрена, что указывает на их связь с дитерпеноидами. Н. С.

65089. Изучение строения чаксина. Сен-Гупта, Махаджан (Experiments on the constitution of chaksine. Sen Gupta J., Mahajan J. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (**B—C**) **14**, № 11, A602—A603 (англ.)

Продолжено изучение чаксина (**I**). Установлено, что в-во, полученное действием HNO_2 на хлоргидрат **I**, является нитратом чаксина (**II**), т. пл. 221°. Авторы установили состав **I**—$C_{11}H_{20}O_2N_3$ и **II**—$C_{11}H_{20}O_2N_3 \cdot NO_3$. При гидролизе сульфата **I** (**III**) $Ba(OH)_2$ образуется NH_3 и азотсодержащая к-та (**IV**), охарактеризованная в виде анилида с т. пл. 238—240° и *n*-толуидида с т. пл. 264°. При сплавлении **III** с KOH образуются соли к-т: HCN, $(COOH)_2$ (**V**) и к-ты, образующей анилид с т. пл. 161°, *n*-толуидид с т. пл. 162° и S-бензилтиурониевую соль с т. пл. 151°. Окисление **III** 5%-ным щел. р-ром $KMnO_4$ при 30° дает **IV** и **V**. 50%-ная HNO_3 расщепляет **II**, выделены CH_3COOH, **V** и кристаллич. соединение $C_2H_4O_2N$, т. пл. 175—176°. При восстановлении сульфата нитрочаксина Zn-пылью с H_2SO_4 или CH_3COOH получен **III**. Бензоилированием **I** показана четвертичная природа алкалоида и присутствие двух NH-групп. Показано также отсутствие в **I** гидроксильных групп. Л. А.

65090. Окислительное расщепление каротиноидов. Хольер, Уидон (Oxidative degradation of carotenoids. Holyer N. F., Weedon B. C. L.), Chemistry and Industry, 1955, № 39, 1219 (англ.)

Для разделения αα-диметилглутаровой (**I**), αα-диметилянтарной (**II**) и диметилмалоновой (**III**) к-т, образующихся при окислении каротиноидов, предложено использовать хроматографию на бумаге в восходящем токе (12—18 час.), р-ритель ксилол + фенол + 85%-ная HCOOH (7 : 3 : 1), проявление 0,05%-ным спирт. бромкрезоловым зеленым (pH 8) и затем 3%-ным водн. нейтр. р-ром $(CH_3COO)_2Pb$. Наблюдается линейная зависимость между площадью пятна и логарифмом числа молей двуосновной к-ты. Щавелевая, малоновая и янтарная (**IV**) к-ты не мешают определению. Героновая и изогероновая к-ты также отделяются от **I**—**III**, но не разделяются одна от другой. При использовании в качестве р-рителя смеси 17%-ного р-ра NH_3, спирта и воды (5 : 80 : 15) **I**—**III** разделяются, но **III** не отделяется от **IV**. Л. Я.

65091. Полный синтез пергидрокроцетина. О построении частиц с каротиноидной структурой. Бухта, Шлезингер (Eine Totalsynthese des Perhydro-crocetins und über den Aufbau von Teilstücken mit Carotinoidstruktur. Buchta Emil, Schlesinger Heinz), Liebigs Ann. Chem., 1956, **598**, № 1, 1—24 (нем.)

Осуществлен полный синтез пергидрокроцетина (**I**) из 1,4-дибромбутана (**II**) через 1,6-диметил-1,1,6,6-тетракарбэтоксигексан (**III**), 1,6-диметил-1,1,6,6-тетракарбоксигексан (**IV**), 2,7-диметилпробковую к-ту (**V**), 2,7-диметилоктандиол-1,8 (**VI**), 1,8-дибром-2,7-диметилоктан (**VII**), 1, 1, 10, 10-тетракарбэтокси-3, 8-диметилдекан (**VIII**), 1,1,10-10-тетракарбокси-3,8-диметилдекан (**IX**), 4,9-диметилдодекандиовую-1,12 к-ту (**X**), 4,9-диметилдодекандиол-1,12 (**XI**), 1,12-дибром-4,9-диметилдодекан (**XII**), 2,2,15-15-тетракарбэтокси-6,11-диметилгексадекан (**XIII**) и 2,2,15-15-тетракарбокси-6,11-диметилгексадекан (**XIV**). Синтезирован ряд промежуточных продуктов, полезных при синтезе каротиноидов: 2-метилпентин-4-ол-1 (**XV**), 2,7-диметилоктин-4-диовая-1,8 к-та (**XVI**), диметиловый эфир (ДЭ), 2,7-диметил-3,6-дибромоктен-4-диовой-1,8 к-ты (**XVII**) полностью *транс*-2,7-диметилоктатриен-2,4,6-диал-1,8 (**XVIII**) и др. В суспензию 4,6 *г* Na в 150 *мл* абс. толуола вводят 40 *г* $CH_3CH(COOC_2H_5)_2$ (**XIX**), нагревают 1 час при 140—150° (в бане), добавляют после охлаждения 22 *г* **II** в 50 *мл* абс. толуола, кипятят 7 час., разгонкой выделяют **III**, выход 61—68%, т. кип. 169—171°/0,2 *мм*. 20 *г* **III** кипятят 7 час. с р-ром 23 *г* KOH в 200 *мл* CH_3OH, отделяют K-соль **IV**, р-р ее в воде подкисляют разб. H_2SO_4, насыщают NaCl, получают 14—15 *г* **IV**, т. пл. 183,5—184° (разл., из эфира прибавлением петр. эфира. **IV** нагревают при 205—210° ~ 10 мин., получают **V**, выход 51%, т. пл. 130° (из воды), т. кип. 135—137,5°/0,01 *мм*, кроме того получают другую форму **V**, т. кип. 186—188°/0,05—0,1 *мм*, т. пл. 93,5—95,5° (из воды). **V** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 3 часа) и разлагают ледяной водой и 10%-ной H_2SO_4, разгонкой выделяют **VI**, выход 82%, т. кип. 120—124°/0,2 *мм*. К р-ру 20,8 *г* **VI** в 80 *мл* сухого $CHCl_3$ за 30 мин. добавляют р-р 21,6 *г* PBr_3 в 30 *мл* сухого $CHCl_3$, перемешивают 8 час., разгонкой выделяют **VII**, выход 25%, т. кип. 160—163°/15 *мм*. Из **VII** и $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (**XX**) аналогично **III** (кипячение 9 час.) получают с выходом 27% 1-бром-2,7-диметил-9,9-дикарбэтоксинонан, т. кип. 158°/0,2—0,3 *мм*; аналогично **III** при нагревании до 185—190° (6 час.) из **VII** и **XX** получают **VIII**, выход 14,4%; при ведении р-ции в абс. спирте (3 часа, 175—180°) **VIII** образуется с выходом 61%, т. кип. 196—206°/0,2—0,3 *мм*; 200,5—206,5°/0,4—0,5 *мм*. Омыление **VIII** метанольным едким кали (МЕК) (кипячение 7 час.) дало **IX**, выход 85%, т. пл. 155,5—157° (осаждение из эф. р-ра петр. эфиром). Декарбоксилирование **IX** (180—190°, 15 мин.) дало **X**, выход 67%, т. пл. 92—95° (из 30%-ной CH_3COOH), и из маточного р-ра еще немного **X**, т. кип. 199—203°/0,05—0,1 *мм*. **X** восстанавливают эфирным $LiAlH_4$, как описано выше для **V**, получают **XI**, выход 86%, т. кип. 162,5-163°, 0,4—0,6 *мм*. **XI** нагревают с 48%-ной HBr (150—160°, 9 час.), полу-

XUM

чают **XII**, выход 56—70%, т. кип. 149—151°/0,4 *мм*. Из **XII** и **XIX** аналогично, как в случае **III**, но в абс. спирте (кипячение 2 часа, нагревание при 175—180° 5 час.) получен **XIII**, выход 39%, т. кип. 222—232°//0,5—0,6 *мм*; омыление **XIII** МЕК (кипячение 6 час.) дало неочищ. **XIV**, желтое масло. Декарбоксилирование **XIV** (из 3,5 *г* **XIII**) 5 мин. при 135°, 5 мин. при 150°, 15 мин. при 150—155°, 30 мин. при 165° привело к 1,2 *г* **I**, т. кип. 174—185°/0,05 *мм*, диамид (**I**, $SOCl_2$ в $CHCl_3$, кипячение 3 часа, выпаривание досуха, обработка остатка 27%-ным водн. NH_3 при —22°), т. пл. 132—134° (из этилацетата.) К р-ру CH_2N_2 в эфире (из 45 *г* $NH_2CON(NO)CH_3$ в 500 *мл* эфира) за 45 мин. при 3—7° добавляют 14,8 *г* дихлорангидрида (из **V** и $SOCl_2$, 1,5 часа, 60—85°, выход 80%, т. кип. 149,5—152,5°/13 *мм*), перемешивают 1,5 часа при 4—16°, удаляют р-рители при ~20°, остаток нагревают с 200 *мл* абс. CH_3OH при 55—65°, вводят порциями Ag_2O (из 40 *мл* 10%-ного $AgNO_3$) в 60 *мл* абс. CH_3OH, перемешивают 3 часа, кипятят 10 мин., получают ДЭ 3,8-диметилсебациновой к-ты (**XXI**), выход 49%, т. кип. 122,5-127,5°/0,6—0,8 *мм*. Омыление **XXI** (МЕК, кипячение 6 час.) дало 3,8-диметилсебациновую к-ту, выход 87%, т. пл. 82° (из воды). Аналогично **III** из **XIX** и пропаргилбромида (кипячение 7 час.) получают 18,9—20,6 *г* диэтилового эфира метилпропаргилмалоновой кислоты (**XXII**), $C_{11}H_{16}O_4$ т. кип. 112—114,5°//14 *мм*. Омыление **XXII** МЕК (кипячение 6 час.) привело к метилпропаргилмалоновой к-те, выход 93%, т. пл. 137—139° (разл.) (осаждение из эф.-петр. эф.) декарбоксилирование полученной к-ты (165—180°, 15 мин.) дало 2-пропаргилпропионовую к-ту (**XXIII**), выход 69%, т. кип. 106,5—109,5°/14—15 *мм*. К взвеси 4,2 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* абс. эфира за 1 час добавляют 11,2 *г* **XXIII** при т-ре не выше —10°, перемешивают 1,5 часа при —15 до —13°, добавляют по каплям при т-ре не выше —10° 10 *мл* этилацетата и 15 *мл* воды, получают **XV**, выход 68%, т. кип. 66,5—68°/12—13 *мм*, 64—64,5°//10 *мм*; восстановление этилового эфира **XXIII** эфир. р-ром $LiAlH_4$ при —60° также дает **XV**, выход 68%; 3,5-динитробензоат, т. пл. 52—53,5° (из CH_3OH). Аналогично **III** из **XIX** и 1,4-дибромбутина-2 (кипячение 7 час.) получен 1,6-диметил-1,1,6,6-тетракарбэтоксигексин-3 (**XXIV**), выход 62%, т. кип. 150,5—153°//0,05—0,1 *мм*; при аналогичной р-ции с ди-*п*-толуолсульфонатом бутин-2-диола-1,4 (130—140°, 8 час.) образуется **XXIV** с выходом 34%, т. кип. 154—159°//0,1 *мм*; омыление **XXIV** МЕК (кипячение 7 час.) привело к 1,6-диметил-1,1,6,6-тетракарбоксигексину-3 (**XXV**), выход 31%, т. пл. 191—192° (разл.) (осаждение из эф. р-ра-петр. эф.); декарбоксилирование **XXV** (210—215°, 10 мин.) дало **XVI**, выход 56%, т. пл. 146° (из воды). Из Na-производного **XIX** и 1,4-дибромбутена-2 получен 1,6-диметил-1,1,6,6-тетракарбэтоксигексен-3, выход 65,71%, т. кип. 164,5—166°/0,1 –0,2 *мм*, омыление его дало 1,6-диметил-1,1,6,6-тетракарбоксигексен-3 (**XXVI**), выход 95%, т. пл. 180—182° (разл.). (осаждение из эфир. р-ра-петр. эф.); гидрирование **XXVI** (80%-ный CH_3OH, 30%-ный Pd/C) дает **IV**. Декарбоксилирование **XXVI** (205—215°, 15 мин.) дало 2,7-диметилоктен-4-диовую-1,8 к-ту (**XXVII**), выход 50%, т. пл. 99,5—101° (из воды); ДЭ **XXVII** (абс. CH_3OH, конц. H_2SO_4, кипячение 6 час.), т. кип. 142,5—143,5°/11—12 *мм*, 145—148°//13—14 *мм*; 135,5—139,5°/7 *мм*. Бромирование **XXVII** в сухом CCl_4 20%-ным избытком N-бромсукцинимида в присутствии перекиси бензоила (кипячение 1 час) дало **XVII** (разлагается при перегонке в высоком вакууме). 21,5 *г* **XVII** нагревают 15 час. при 130—145° со 100 *мл* сухого пиридина, обычной обработкой выделяют 2,6 *г* ДЭ полностью *транс*-2,7-диметилоктатриен-2,4-диовой-1,8 к-ты (**XXVIII**), т. пл. 140—141° (из CH_3OH). Как ранее описано (Steele C. C., J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 28). получают ДЭ 2,7-дибром-**V** (**XXIX**), выход 88%, т. кип. 150—152°/0,4 *мм*; кипячением **XXIX** с МЕК получают 2,7-диметокси-**V**, т. пл. 134,5—135,5° (из воды). Аналогично **XXIX** получен также ДЭ 2-бром-**V**, выход 36%, т. кип. 124—128°/0,2 *мм*. Аналогично **XXVIII** получен ДЭ 2,7-диметилоктадиен-2,6-диовой-1,8 к-ты, выход 70%, т. кип. 124-131°/0,6 *мм*; подобно **IV** получена 2,7-диметилоктадиен-2,6-диовая-1,8 к-та, т. пл. 193° (из 50%-ной CH_3COOH); 2,7-диметилоктадиен-2,6-диол-1,8 (**XXX**), выход 60%, т. кип. 135—138°//0,4—0,6 *мм*; *бис*-3,5-динитробензоат, т. пл. 195—197° (из бзл.). 3,7 *г* **XXX** в 150 *мл* сухого $CHCl_3$ встряхивают с 40 *г* активного MnO_2 8 час., фильтрат выпаривают, остаток растворяют в эфире, р-ритель удаляют, получают 0,5 *г* **XVIII**, т. пл. 162—163,5° (из CH_3OH). Л. Я.

65092. Строение витамина B_{12}. Савьотти (Struttura della vitamina B_{12}. Saviotti G.), Farmaco. Ed. scient., 1956, **11**, № 2, 181—184 (итал.)

Краткий обзор работ главным образом за 1954—1955 гг.

65093. Исследования в области синтеза витамина D. Часть I. Синтез триенов, содержащих хромофорную систему тахистерина. Брауде, Уилер (Studies in the vitamin D field. Part I. Synthesis of triens containing the tachysterol chromophore. Braude E. A., Wheeler O. H.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 320—328 (англ.)

Исходя из циклогексанона (**Ia**) или 1-метилциклогексанона (**Iб**) и $CH_2=CHCH_2Cl$ (**II**) или $C_2H_5OC \equiv CH$ (**III**) получены циклогексилиденацетальдегид (**IVa**) и 2-метилциклогексилиденацетальдегид (**IVб**), которые с циклогексениллитием (**V**) дали 1-циклогексен-1′-ил-2-циклогексилиденэтанол (**VIa**) и 1-циклогексенил-1′-2,(2-метилциклогексилиден)-этанол (**VIб**). Последние,

VI VII XV

R′ = (циклогексен-1-ил) . а R = H, б R = CH_3

после аллильной перегруппировки и дегидратации, дают триены, простейшие аналоги тахистерина — 1,2-дициклогексенил-1′-этилен (**VIIa**) и 1-циклогексенил-1′-2-(2-метилциклогексенил-1′)-этилен (**VIIб**) Попытка получить **IVa** частичным восстановлением при —50° циклогексилиденацетонитрила (**VIII**) привела к получению циклогексилацетонитрила (**IX**). На основании спектрографических данных обсуждается *цис-транс*-изомерия техистерина, прекальциферола и кальциферола. 100 *г* **Ia** и 80 *г* **II** в эфире (500 *мл*) прибавлялись к 24 *г* Mg и 0,1 *г* J_2 в эфире. Через 4 часа смесь разлагалась 2 н. H_2SO_4. Из эфира выделено 69,5 *г* 1-аллилциклогексанола (**X**), т. кип. 62—64° / 3 *мм*, $n^{24}D$ 1,4730. 50 *г* **X** озонировались при 0° в 5 *мл* CH_3COOH 15 час. После обработки 5 *г* Zn-пыли смесь нагревалась на водяной бане 20 мин., разбавлялась водой, экстрагировалась эфиром. Выделены: 1) 14 *г* **IVa**, т кип. 90° / 10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5005; семикарбазон (СК) т. пл. 207—208° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 200° (из этилацетата, после хроматографии на Al_2O_3 в бзл.). 2) 5 *г* 1-оксициклогексилацетальдегида (**XI**), т. кип. 100° / 0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4828; СК, т. пл. 165° (из воды). 14 *г* **X** добавлялись к смеси 60 *мл* 98%-ной HCOOH и 12 *мл* 30%-ной H_2O_2 при 25—30°. Через 12 час. р-р упаривался в вакууме, остаток обрабатывался 15 мин. при 50° р-ром 8 *г* NaOH в 20 *мл* H_2O, экстрагировался эфиром. Получено 11,3 *г* 1-(2,3-диоксипропил)-циклогексанола (**XII**), т. кип. (в бане) 100° / 10^{-3} *мм*, т. пл. 72° (из этилацетата), $n^{20}D$ 1,4980. Перегонка **XII** со следами $KHSO_4$ или при

высокой т-ре дает 1-(2,3-диоксипропил)-циклогексен (**XIII**), т. кип. (в бане) 120°/10^{-3} *мм*, $n^{23}D$ 1,4900. 10 *г* **XII** в 50%-ном водн. CH_3OH (40 *мл*) обрабатывался 10 мин. 10 *г* HJO_4 в воде (10 *мл*). Смесь разбавлялась водой, экстрагировалась $CHCl_3$, получено 4,5 *г* 1-окси-циклогексилацетальдегида, т. кип. 88—90°/0,1 *мм*, который при перегонке с J_2 дает 2,1 *г* **IVa**. Окисление 1,7 *г* **XIII** с 2,1 *г* HJO_4 в тех же условиях дает 1,1 *г* 1-циклогексенилацетальдегида, т. кип. 100°/24 *мм*, $n^{22}D$ 1,4788. 48 *г* диэтилхлорацеталя (получен из винилацетата с выходом 75%) добавлялись к р-ру 24 *г* Na в 1 *л* жидкого NH_3. После испарения NH_3 к остатку добавлялся р-р 65 *г* NaCl в 200 *мл* H_2O. Выделяющийся **III** (14,5 *г*) отгонялся при —10°. Р-р 8 *г* **III** в эфире добавлялся к C_2H_5MgBr (из 2,8 *г* Mg и 12,7 *г* C_2H_5Br) в эфире (70 *мл*) и C_6H_6 (50 *мл*). Смесь размешивалась 30 мин. при 0° и 30 мин. при кипении. При 0° добавлялся р-р 12 *г* **Ia** в эфире (30 *мл*). Смесь размешивалась при ~20° 30 мин. и при кипении 1 час., разлагалась насыщ. р-ром NaCl при 0°. Выделено 13,4 *г* 1,2′-этоксиэтинилциклогексанола (**XIV**), т. кип. 63—64°/0,1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4820. 10 *г* **XIV** в 100 *мл* диоксана гидрировались над Pd (Isler и др., Helv. chim. acta, 1947, **30**, 1911). После подкисления H_2SO_4 смесь экстрагировалась эфиром, выделено 3 *г* **IVa**. При растворении **XIV** в CH_3OH получается метиловый эфир циклогексилиденуксусной к-ты, т. кип. 50°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4805. При встряхивании **XIV** с 5%-ной H_2SO_4 получается этиловый эфир этой же к-ты, т. кип. 104—106°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4765, который при кипячении с 10%-ной H_2SO_4 гидролизуется в соответствующую к-ту т. пл 90°. 112 *г* свежеперегнанного **Iб** и 77 *г* **II** в 500 *мл* эфира и 200 *мл* C_6H_6 прибавлялись к 24 *г* Mg со следами J_2 в эфире (100 *мл*). После кипячения 30 мин. смесь разлагали 2 н. H_2SO_4. Выделено 110 *г* 1-аллил-2-метилциклогексанола (АМЦ) т. кип. 70—75°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,469—1,478 (вероятно, смесь *цис*- и *транс*- форм). 10 *г* АМЦ озонировались в 50 *мл* CH_3COOH при 0° 12 час. Неочищ. альдегид после перегонки со следами $KHSO_4$ дает: 1) **IVб** т. кип. 99—100°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4930; СК, т. пл. 204° (из разб. сп.); ДНФГ, т. пл. 174° (из сп. + этилацетат) после хроматографирования на Al_2O_3 в C_6H_6; 2) 2′-метилциклогексенилацетальдегид, т. кип. 80—90°/10 *мм*, $n^{24}D$ 1,470—1,479; СК, т. пл. 204° (из сп.) дает депрессию с СК **IVб**; 3) 1′-окси-2′-метилциклогексилацетальдегид, т. кип. 98—100°/0,5 *мм*, который при обработке реактивом Бреди дает ДНФГ **IVб**. 6 *г* **IVa** в 60 *мл* эфира прибавлялись в атмосфере N_2 в течение 30 мин. к р-ру **V**, полученному из 6,4 *г* 1-хлорциклогексена (ХЦГ) и 0,7 *г* Li в 100 *мл* эфира. Через 10 мин. смесь разлагали насыщ р-ром NH_4Cl. При перегонке выделенного продукта со следами $KHSO_4$ получается 3,6 *г* **VIa**, т. кип. (в бане) 100°/10^{-4} *мм*, $n^{20}D$ 1,5225. **VIa** дает аддукт с малеиновым ангидридом, т. пл. 198° (из бзл.) 3 *г* **VIa** растворялись в 200 *мл* 0,001 н. HCl в 75%-ном водн. ацетоне. Через 15 мин. добавлялся р-р K_2CO_3, ацетон отгонялся вакууме. Получено 2,3 *г* 1-(2-циклогексенил-1′-винил)-циклогексанола (**XVa**, т. кип. (в бане) 80°/10^{-4} *мм* 1,8 *г* **XVa** при перегонке с 0,8 *г* $KHSO_4$ при 10^{-4} *мм* дают **VIIa**, т. кип. 100°/10^{-4} *мм*, $n^{22}D$ 1,5670. 6,2 *г* **IVб** в 50 *мл* эфира добавлялись при 0° к **V** (из 5,8 *г* $C_6H_{11}Cl$ и 1,4 *г* Li) в 100 *мл* эфира. Через 30 мин. смесь разлагалась р-ром NH_4Cl. Получено 3,3 *г* **VIб**, т. кип. (в бане) 100°/10^{-4} *мм*, $n^{20}D$ 1,5150. 1,7 *г* **VIб** при перегонке с 0,5 *г* $KHSO_4$ дают **VIIб**, т. кип. 105—107°/10^{-4} *мм*, $n^{21}D$ 1,5415. 2 *г* **IVa** добавлялись (3 часа) при встряхивании к 5 *г* **Ia** и 200 *мл* 0,05 н. NaOH. Экстракцией эфиром выделено 2 *г* кетона $C_6H_{10} = CHCH = C(CH_2)_4CO$ (**XVI**), перегоняющегося при 10^{-4} *мм*, т. пл. 65° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 206° (из этилацетата, после хроматографии на Al_2O_3 в бзл.). **XVI** с 2 молями CH_3MgBr в эфире дает третичный спирт $C_6H_{10} = CHCH = C(CH_2)_4C(CH_3)OH$ (**XVII**), $\lambda_{макс}$ 2480 A (ε 18000, в сп.). 0,4 *г* **XVII** в 4 *мл* пиридина с 200 *мл* *n*-$CH_3C_6H_4SOCl_2$ (или с $POCl_3$) при 80° дают 0,26 *г* триена 1-циклогексилиден-2-(1-метилциклогексен-1′-илиден)-этана $C_6H_{10} = CHCH = CC(CH_3) = CH(CH_2)_2CH_2$, т. кип. 100°/$10^{-2}$ *мм*.

А. Б.

65094. Исследования в области синтеза витамина D. Часть II. Конденсация ацетилметилциклогексенов с циклогексаноном. Брауде, Уилер (Studies in the vitamin D field. Part II. The condensation of acetylmethylcyclohexenes with cyclohexanone. Braude E. A., Wheeler O. H.), J. Chem. Soc. Febr., 1955, 329—334 (англ.)

Конденсация 1-ацетил-2-метилциклогексена-1 (**Ia**) и 2-ацетил-3-метилциклогексена-1 (**Iб**) с циклогексаном (**II**) дает кетоны (**III**), которые восстанавливаются $LiAlH_4$ в соответствующие спирты (**IV**). Под влиянием кислотных реагентов последние быстро перегруппировываются, что сопровождается дегидратацией и циклизацией с образованием трициклич. диенов (**Va** и **б**). Наряду

Va R=CH₃, R′=H; б R=H, R′=CH₃

с **III** при конденсации **I** и **II** образуются 4а-метил-10-оксо-(**VIa**) и 1-метил-10-оксодекагидрофенантрен (**VIб**); положение двойной связи в последних не установлено. 10 *г* **Ia**, 7 *г* **II** и 25 *мл* пиридина добавляют к смеси *трет*-бутилата K (из 3-5 *г* K и 30 *мл* *трет*-бутанола) и 50 *мл* эфира. Через 3 дня смесь разбавляют водой, подкисляют HCl. Из эфирного экстракта получены: 1) **IIIa** (8 *г*), т. кип. 105—106°/$5 \cdot 10^{-3}$ *мм*, $n^{20}D$ 1,5164, 2) **VIa** (3,5 *г*), т. кип. (в бане) 90°/10^{-4} *мм*; последний при восстановлении алюмогидридом лития в эфире дает 2,9 *г* спирта, т. кип. (в бане) 100°/10^{-4} *мм*, образующего маслообразный 3,5-динитробензоат. 8 *г* **IIIa** в 100 *мл* эфира смешивают с 1,6 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира при —25°, смесь гидролизуют р-ром NH_4Cl. Из эфир. р-ра выделено 7,3 *г* 2-циклогексен-(1′)-ил 1-[2-метилциклогексен (1)-ил]-этанола (**IVa**) т. кип. 105—107°/10^{-3} *мм*, $n^{25}D$ 1,5170 Приведены данные об изменении со временем ε 2400 и ε 2800 при действии 0,01 н и 0,001 н. HCl в 60%-ном диоксане. 6 *г* **IVa** в 0,1 н. р-ре HCl в ацетоне через 12 час. нейтрализовали K_2CO_3. Остаток после отгонки ацетона экстрагирован эфиром. Выделен диен (**Va**) (5,2 *г*), т. кип. 92—94°/10^{-2} *мм*, $n^{23}D$ 1,5380. Смесь 1,2 *г* **IVa** и 0,1 *г* $C_{10}H_7SO_3H$ в 15 *мл* C_6H_6 кипятили 30 мин. в атмосфере N_2; получен **Va**, т. кип. 100°/10^{-2} *мм*, $n^{20}D$ 1,5480. 1 *г* **Va** кипятили в ксилоле (2 мин.) с 0,4 *г* малеинового ангидрида 2 часа. Полученное масло дает с анилином (90°, 1 час) N-фенилмалеимидное производное (70 *мл*), т. пл. 194° (из $CH_3OH + H_2O$). К 135 *г* 2-метилциклогексанона добавляли 100 *мл* жидкой HCN и несколько кристаллов KCN. Через 2 дня смесь подкисляли 2 *мл* H_3PO_4. Перегонкой выделен циангидрин **VI** (128 *г*), т. кип. 70—72°/0,5 *мм*, $n^{21}D$ 1,4640, который получен с тем же выходом при добавлении конц. HCl к смеси кетона и KCN при т-ре < 0°. 25 *г* **VI**, 30 *мл* $POCl_3$ и 30 *мл* пиридина смешивались при 0°, смесь выдерживали 20 мин. при 20° и 30 мин. при 90°, выливалась на лед. Экстракцией эфиром выделен 2-циан-3-метилциклогексен (**VII**) (17 *г*), т. кип. 78°/10 *мм*, $n^{21}D$ 1,4782 Гидролиз

его с 90%-ной H_3PO_4 при 130—140° (5 час.) дает 6-метилциклогексен-(1)-1-карбоновую к-ту, т. пл. 104°. К 10 *г* **VII** добавляют р-р CH_3MgJ (из 3 *г* Mg, 20 *г* CH_3J 50 *мл* эф. и 30 *мл* бзл. с отгонкой части эф. до т-ры паров 70°). Смесь кипятят 6 час., разлагают р-ром NH_4Cl, эфирный экстракт промывают 5%-ной H_2SO_4 при 0° и немедленно вливают в избыток р-ра NH_3. Масло экстрагируют эфиром. Получают неустойчивый 2-ацетил-3-метилциклогексенкетимин (**VIII**) (5,9 *г*), т. кип. 58°/0,2 *мм*, $n^{24}D$ 1,4975; пикрат, т. пл. 112 и 122° (из бзл.). Гидролиз 4 *г* **VIII**, 100 *мл* 1 н. H_2SO_4 в смеси с 20 *мл* C_6H_6 при кипячении 15 мин. дает 3,1 *г* **Iб**, т. кип. 90°/15 *мм*, $n^{26}D$ 1,4875; семикарбазон, т. пл. 204° (из сп.), 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 182°. **Iб** получен также гидролизом смеси после р-ции Гриньяра с 5 *мл* конц. HCl при 80° в течение 20 мин. 8,1 *г* **Iб** и 6,4 *г* **II** в условиях описанных для **Iа** дают 6 *г* **IIIб**, т. кип. 97/10^{-3} *мм*, $n^{18}D$ 1,5240 и 2,5 *г* **VIб**, т. кип. (в бане) 100°/$5 \cdot 10^{-4}$ *мм*. **IIIб** (4,4 *г*), $LiAlH_4$ (0,9 *г*) в эфире (60 *мл*) при —20° дают **IVб** (4,0 *г*), т. кип. 98°/10^{-2} *мм*, $n^{20}D$ 1,5230. Приведены данные об изменении со временем ε 2280 и ε 2800 под действием 0,1 н. HCl в 60%-ном водн. диоксане при 20°. 3,5 *г* **IVб** и 0,1 н. HCl в 80%-ном водн. ацетоне через 18 час. дают масло $C_{15}H_{22}$ (2,9 *г*) т. кип. 88/10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ 1,5238. Перегонка его с $KHSO_4$ дает **Vб** (1,7 *г*), т. кип. 88/10^{-3} *мм*, $n^{22}D$ 1,5335. Гидрированием ацетилциклогексена с PtO_2 в этилацетате получают ацетилциклогексан (**IX**), т. кип. 70°/12 *мм*, $n^{19}D$ 1,4525; ДНФГ, т. пл. 140°. 6 *г* **IX**, 5 *г* **II** и и 20 *мл* пиридина добавлялись к р-ру *трет*-C_4H_9OK (из 22 *г* K) в 20 *мл* *трет*-бутанола и 50 *мл* эфира. Через 6 дней получают: 1) 2,8 *г* масла, дающего после перегонки (циклогексенил-1′-ацетил)-циклогексан т. кип. 76°/10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ 1,5002; семикарбазон т. пл. 174°; ДНФГ, т. пл. 102°, 2) ω-[циклогексен-1-ил]-ω-[α-(1-оксициклогексил)]-ацетилциклогексан т. пл. 192° (из этилацетата) 9,8 *г* окиси мезитила и 9,8 *г* **II** в условиях, описанных для **Iа** дают 6 *г* 2-[1,3-диметилбутен-2-илиден)]-циклогексанона (?) $(CH_3)_2C=CH-C(CH_3)=\overline{C(CH_2)_4CO}$, т. кип. 75°/0,1 *мм*, $n^{19}D$ 1,5220; ДНФГ, т. пл. 168° (из этилацетата). А. Б.

65095. Химия высших грибов. Часть V. Строение немотиновой кислоты и немотина. Б у'Л о к, Д ж о н с, Л и м и н г (Chemistry of the higher fungi. Part V. The structures of nemotinic acid and nemotin. B u'L o c k J. D., J o n e s E. R. H., L e e m i n g P. R.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4270—4276 (англ.)

Из 7 *л* культуральной среды базидиального гриба «В 841» (содержащих 1,2 *г* полиацетиленовых в-в) извлечением этилацетатом с последующим противоточным разделением (приведены кривые) выделены: в системе бензол — вода 660 *мг* немотиновой к-ты (**I**) и 180 *мг* одиссовой к-ты (**II**), в системе циклогексан —30%-ный спирт 105 *мг* немотина (**III**) и 15 *мг* одиссина (**IV**). Все в-ва легко полимеризуются, операции с ними проводят в р-рах (т-ра < 40° атмосфера N_2, в темноте). Первоначальное соотношение между **I**, **II**, **III** и **IV** по данным УФ-спектров (в % соответственно) 67,5; 21; 8,5; 3. **I** является 4-оксиундекадиен-5,6-диин-8,10-овой к-той, **III** — ее лактоном; соотношения между **II** и **IV** аналогичные. **I**, $[\alpha]^{17}D+320°$ (*c* 0,2), pK_a 4,80 (вода). **III**, $[\alpha]^{17}D+380°$ (*c* 0,3). Действием CH_2N_2 из **I** получен ее метиловый эфир (**V**) $[\alpha]^{17}D+300°$ (*c* 0,35); при действии на **I** конц. H_2SO_4 в CH_3OH (20°, 3 дня) образуется смесь **V** и **III**. С конц. H_2SO_4 в диоксане (4 дня, ≈ 20°) **I** дает **III**. Гидрированием 55 *мг* **I** в CH_3COOH над Pt получено 45 *мг* (+)-γ-ундеканолактона (**VI**), $[\alpha]^{17}D+29°$ (*c* 1,7), $n^{20}D$, 1,4540, превращенного (NH_3 в сп., 4 дня, с последующим окислением CrO_3 в ацетоне) в 4-оксоундеканамид (**VII**), выход 18 *мг*, т. пл. 130—131° (из бзл.-петр. эф.). **VI** и **VII** получены аналогично также из **V**. При гидрировании **III** в CH_3COOH + следы $HClO_4$ образуется ундекановая к-та. Из синтетич. (±)-**VI**, т. кип. 164—166°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4514, получен (±)-4-оксиундеканамид, диморфен, т. пл. 80 и 98—99° (из этилацетата + петр. эф.), и далее **VII**. Повидимому, природная **I** — индивидуальный стереоизомер. Приведены данные ИК-спектров **I** и **III** и УФ-спектров **I**, **III** и **V**. Все [α] в спирте. Часть IV см. РЖХим Бх, 1956, 506. В. Н.

65096. Исследования в области химии грибов. Часть III. Некоторые окси- и метоксибензолполикарбоновые кислоты. Р о б е р т с (Studies in mycological chemistry. Part III. Some hydroxy and methoxy-benzene-polycarboxylic acids. R o b e r t s J o h n C.), J. Chem. Soc., 1955, sept., 2989—2991 (англ.)

В связи с изучением окислительного расщепления пурпурогенона, продукта метаболизма *Penicillium purpurogenum* Stoll, синтезированы 3-метокси- (**I**), 3-оксибензолтрикарбоновая-1,2,5 к-та (**II**), 3-метокси- (**III**) и 3-оксибензолтетракарбоновая-1,2,4,5 к-та (**IV**). **I** получена по методу Пастернака (Helv. chim. acta, 1940, **23**, 1046), деметилирование которой во **II** достигается кипячением с HJ или при сплавлении с KOH. Дан улучшенный метод приготовления 2,6-бисоксиметил-3,5-диметиланизола (**V**), из 2,6-бисоксиметил-3,5-диметилфенола (**VI**) и 2-метокси-4,6-диметилбензолдикарбоновой-1,3 к-ты (**VII**) окислением **V** $KMnO_4$ при ≃20°, ранее описанных Финном (J. Soc. chem. ind., 1950, **69**, 129). Дальнейшее окисление **VII** при ~100° приводит к **III**, которая при деметилировании с HJ образует **IV**. Даны значения R_f (а) (р-ритель *н*-бутанол (40 *мл*), лед. CH_3COOH (10 *мл*) и вода (50 *мл*) и R_f (б) р-ритель *м*-крезол (50 *мл*), лед. CH_3COOH (2 *мл*) и вода (48 *мл*). Индикатор $FeCl_3$. Для **I** R_f (а) 0,76. 0,72 *г* **I**, 15 *мл* CH_3COOH и 15 *мл* HJ (*d* 1,7) кипятят 5 час.; прибавляют 10 *мл* воды, упаривают в вакууме до 2 *мл*, прибавляют 3 *мл* 2 н. HCl. Получают **II**, выход 0,45 *г*, т. пл. 219—221° (разл., из 4 н. HCl). R_f (а) 0,61, R_f (б) 0,02. 7,7 *г* **VI**, 8,2 *г* безводн. K_2CO_3, 4,9 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 120 *мл* сухого ацетона кипятят 17 час. и выделяют **V**, выход 4,2 *г*, т. пл. 168° (из воды). К 3,92 *г* **V** в 20 *мл* 2 н. NaOH прибавляют 6,63 *г* $KMnO_4$ в 100 *мл* воды, встряхивают 3 часа, насыщают SO_2, прибавляют 12 *мл* конц. HCl и оставляют на 12 час. при —2°, осадок растворяют в р-ре $NaHCO_3$ и подкислением выделяют **VII**, выход 2,0 *г*, т. пл. 232—234° (разл.). Из 0,34 *г* **VII** в 3 *мл* 2 н. Na_2CO_3 и 0,96 *г* $KMnO_4$ в 10 *мл* воды (~100°, 3 часа) получают (фильтрат упаривают, прибавляют избыток конц. HCl и охлаждают до —2°, 3 дня) **III**, выход 1,62 *г* из 1,94 *г* **VII**, т. пл. 249—251° (разл.). R_f (а) 0,61. 0,6 *г* **III**, 10 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* HJ (*d* 1,7) кипятят 5 час. и выделяют **IV**, выход ≈10%, т. пл. 310° (из 4 н. HCl; с сублимацией). R_f (а) 0,29. Дуренилацетат (из дуренола и $(CH_3CO)_2O$), т. пл. 78—79° (из разб. CH_3COOH). Часть II, см. РЖХим, 1956, 61687. М. Л.

65097. Исследования в области химии грибов. Часть IV. Пурпурогенон — продукт метаболизма *Penicillium purpurogenum* Stoll. **Р о б е р т с, У о р р е н** (Studies in mycological chemistry. Part IV. Purpurogenone, a metabolic product of *Penicillium purpurogenum* Stoll. R o b e r t s J o h n C., W a r r e n C. W. H), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 2992—2998 (англ.)

Описано выделение и исследование свойств пурпурогенона, для которого предложена вероятная ф-ла (**I**). Для получения пигмента плесень культивируют поверхностным способом в среде Raulin — Thom 3 недели при 28 ± 1°. Измельченный мицеллий экстрагируют последовательно петр. эфиром (**II**), эфиром и ацетоном. Из последнего выделяют **I**, который содержит одну

С-метильную группу и три активных атома Н. При гидрировании в р-ре CH_3COOH над Pd / C или PdO_2 **I** присоединяет 1 моль H_2. При этом исчезнувшая интенсивнокрасная окраска на воздухе вновь быстро появляется. $(CH_3CO)_2O$ (**III**) в присутствии следов $HClO_4$ образует триацетат **I** (**IV**). Нагревание с 2 н. NaOH приводит к распаду **I** с образованием ряда в-в, из которых выделены HCOOH (0,5 моля) и 2-окси-1,4-нафтохинон (**V**), т. пл. ~220° (разл.). Подтверждением **V** являются качеств. р-ции и УФ-спектр ацетата **V**. Окисление **IV** CrO_3 в р-ре CH_3COOH-**III** приводит к 3-оксибензолтрикарбоновой-1,2,5 к-те и оксикислоте, которая образуется также при окислении **I** щел. H_2O_2. 250 *г* мицелия (высушенных в вакууме при 40°) измельчают и экстрагируют (в сокслете) **II** (т. кип. 40—60°) 48 час., эфиром 48 час. и ацетоном 96 час. Из р-ра **II** и эфира выделен только пальмитат эргостерила. Р-р ацетона упаривают до 150 *мл*, подкисляют 4 н. HCl, разбавляют в 4 раза водой, через 30 мин. осадок высушивают в вакууме, экстрагируют **II** (8 час.), остаток нагревают в 3 *л* эфира, фильтрат экстрагируют при энергичном встряхивании насыщ. р-ром $NaHCO_3$ (2 × 400 и 1 × 200 *мл*). Суспензию Na-соли **I** в водн. фазе промывают эфиром (2 × 250 *мл*), подкисляют 4 н. HCl, экстрагируют $CHCl_3$ (2 × 750 и 1 × 500 *мл*) $CHCl_3$ упаривают, остаток (2—3 *г*) экстрагируют кипящим C_6H_6 (750 *мл*) и хроматографируют на $MgSO_4$, вымывают C_6H_6, остаток после удаления C_6H_6 промывают **II**, получают **I**, выход 0,8—1,3 *г*, т. пл. 310° (из ацетона). 0,1 *г* **I** в 3 *мл* **III** с 2 каплями р-ра $HClO_4$ (1 капля 60%-ной $HClO_4$ в 1 *мл* **III**) встряхивают 10 мин. и выливают на 75 *г* льда, получают **IV**, выход 40 *мг*, т. пл. 226° (из сп.), $[\alpha]^{17}D + 105°$ (*c* 0,418; в хлф.). Приведен УФ-спектр **I** и **IV**. М. Л.

65098. Катомицин. I. Выделение и характеристика. Качка, Вулф, Рат, Фолкерс (Cathomycin. I. Isolation and characterisation. Kaczka Edward A., Wolf Frank J., Rathe Fern P., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6404—6405 (англ.)

Катомицин (**I**) ($C_{30}H_{36}N_2O_{11}$) высокоэффективный антибиотик против стафилококков, устойчивых к другим антибиотикам, получен из культуральной жидкости нового актиномицета путем осаждения из водн. р-ра при pH 2; примеси удалены последовательным растворением **I** в ацетоне и CH_3OH, промыванием петр. эфиром, переосаждением к-той из щел. р-ра и растворением в эфире; кристаллизуется в двух формах с т. пл. 152—154° и 170—172° (из сп. или смеси петр. эф.-ацетон или сп.), $[\alpha]^{25} D$ —27° (*c* 1; 1 н. NaOH) и $[\alpha]^{25} D$ —44° (*c* 1; C_5H_5N). Имеет 2 кислотные группы с pH 4,7 и 10 (на основании УФ-спектра 3,8 и 9,2). Приведены данные УФ- и ИК-спектров **I**. Б. Т.

65099. Продукт взаимодействия усниновой кислоты с сульфагуанидином и N-метил-L-глюкозамином. Виртанен, Ниеми (A reaction product of usnic acid with sulfaguanidine and N-methyl-L-glucosamine. Virtanen O. Erik, Niemi Paavo), Suomen kem., 1955, **28**, № 1, 71 (англ.)

Нагреванием эквимолярных кол-в усниновой к-ты, сульфагуанидина (**I**) и N-метил-L-глюкозамина в абс. спирте с последующим удалением избыточных кол-в этих в-в получено соединение $C_7H_9NO_2S$ (**II**), т. пл. 162° (переосаждение к-той из щел. р-ра; из ацетона). **II** обладает антибактериальной активностью, разрушающейся при кипячении (3 часа) в 10%-ном р-ре KOH, но не в 40%-ной H_2SO_4. При кипячении (1 час) в 30%-ной H_2O_2 **II** разлагается с образованием светложелтого в-ва $C_{10}H_{12}N_5SO_4$, т. пл. 262° (нерастворимо в обычных р-рителях), которое получено также аналогичной обработкой **I**, а также выделен из мочи кролика, получавшего **II**. Л. Х.

65100 Образование глутаминовой кислоты из левулиновой кислоты. Фудзисэ, Накамура, Нисидзава (レブリン酸よりグルタミン酸の生成, 藤瀬新一郎，中村要三，西澤吉彦)，日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 3, 348 (япон.)

Глутаминовая к-та (**I**) синтезирована из левулиновой к-ты (**II**) через гидразид **II**, 6-метилпиридазинон-3, моногидрат 6-метилпиридазона-3, моногидрат пиридазон-3-карбоновой к-ты (**III**), полученные ранее описанными методами (Overend W. G., J. Chem. Soc., 1947, 241; Poppenburg O., Ber., 1901, **34**, 3263; Homer R. E. J. Chem. Soc., 1948, 2197). 2,8 *г* **III** в 100 *мл* лед. CH_3COOH восстанавливают в присутствии 0,5 *г* Pt-черни при 40—50°. Р-р концентрируют, продукт р-ции нагревают непродолжительное время с 5 *мл* конц. HCl и хроматографируют на бумаге, помимо **I** обнаружены и 1—2 других соединений. Аналогичный результат получен при восстановлении **III** в щел. р-ре (90—170°, 50—80 *ат*) в присутствии скелетного Ni. **III** превращен в этиловый эфир пиридазон-3-карбоновой-6 к-ты (**IV**) (см. Homer R. E., J. Chem. Soc., 1948, 2197). 1,6 *г* **IV** кипятят 1 час с 0,8 *г* 87%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 2 *мл* спирта, получают гидразид пиридазон-3-карбоновой-6 к-ты, выход 89%, т. пл. 223—224° (из воды). Р. С.

65101. Синтезы γ-метиленглутаминовой кислоты. Хельман, Лингенс (Synthesen der γ-Methylen-glutaminsäure. Hellmann Heinrich, Lingens Franz), Chem. Ber., 1956, **89**, № 1, 77—81 (нем.)

Описаны три метода синтеза γ-метиленглутаминовой к-ты (**I**): а) конденсация диэтилового эфира α-ацетамино-α,γ-дикарбэтоксиглутаровой к-ты (3,89 *г*) с формальдегидом (**II**) (2 *мл* формалина) в водно-спирт. среде в присутствии 0,25 *мл* н. р-ра NaOH (выход метилольного производного 52%, т. пл. 135° (из. сп.)) и последующий гидролиз кипячением с конц. HCl (8 час.); б) р-цией Манниха из γ-ацетамино-γ-карбэтокси-γ-цианмасляного альдегида (**III**) (2,26 *г* **III**, 1 *мл* **II**, 0,82 *г* хлоргидрата диметиламина, нагревание 6 час.) получают хлоргидрат α-диметиламинометил-γ-ацетамино-γ-карбэтокси-γ-цианмасляного альдегида (**IV**), т. пл. 190—191°, выход 75%); нагреванием **IV** с NaOH в ксилоле, окислением Ag_2O и гидролизом получают **I**; в) конденсация α-бромметилакрилового эфира (**V**) с диметиловым эфиром Na-ацетаминомалоновой к-ты (**VI**) и гидролиз получающегося триэфира. Препаративное значение имеет только метод в. К р-ру 3,86 *г* **V** в 15 *мл* CH_3OH при размешивании приливают р-р 3,78 *г* **VI** и 0,46 *г* Na в 30 *мл* CH_3OH, кипятят 1 час, упаривают в вакууме; выход метилового эфира γ-метилен-α-ацетамино-α-карбометоксиглутаровой к-ты (**VII**) 89,5%, т. пл. 88,5° (из сп.). 2 *г* **VII** кипятят 2 часа с 10 *мл* конц. HCl и упаривают в вакууме. Получают хлоргидрат **I**, выход 85%, т. пл. 179—180° (разл.). **I** (т. пл. 203—210° (разл.; из воды.)) получают из хлоргидрата осаждением NH_4OH. **I** дает с нингидрином оранжевое окрашивание. Е. Ч.

65102. Синтез α,α′-диаминопимелиновой кислоты. Акабори, Идзуми, Фудзивара (α, α′ジアミノピメリン酸の合成. 赤堀四郎，泉美治，藤原輝子)，日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 10, 993—995 (япон.)

Смесь 11 *г* сукцинимида (**I**) и 2,3 *г* Na в 30 *мл* абс. спирта нагревают 10 мин. и добавляют крупинку KJ и 10 *г* этилового эфира α, α′-дибромпимелиновой к-ты (**II**), нагревают 4 часа, фильтруют, упаривают, остаток растворяют в 10 *мл* воды, кипятят 3 часа с 20 *мл* 38%-ной HCl, оставляют на 12 час. на льду, фильтруют,

упаривают, растворяют в 100 *мл* воды, подщелачивают NH_4OH по фенолфталеину, упаривают, остаток растворяют в 10 *мл* воды, постепенно добавляют 50 *мл* CH_3OH, получают сырую α,α'-диаминопимелиновую к-ту (**III**); для очистки **III** растворяют в 50 *мл* горячей воды, обесцвечивают, фильтруют, добавляют 200 *мл* CH_3OH, выход 4,1 *г*, т. разл. 307—310°. Фталимид с **II** дает только 8,9% **III**. При попытке синтезировать **III** из этилового эфира ацетамидомалоновой к-ты (**IV**) и триметилендибромида (**V**) получено 31,5% DL-пролина (**VI**) и следы **III**. К 1,9 *г* Na в 100 *мл* абс. спирта добавляют 18,5 *г* **IV**, крупинку KJ, нагревают 5 час. с 7,2 *г* **V**, охлаждают, фильтрат обрабатывают 15 *мл* холодной воды, фильтруют, фильтрат гидролизуют 4 часа 15 *мг* 33%-ной HCl, удаляют HCl в вакууме, остаток нейтрализуют NaOH, по конго красному, добавляют 6 *г* NH_4-роданилата в 50 *мл* CH_3OH, получают роданилат **VI**, при разложении которого пиридином получают **VI**, выход 1,22 *г*. При хроматографировании на бумаге р-ра, нейтрализованного NaOH, найдены пятна, отвечающие **III**.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 11550. Koji Nakanishi.

65103. Является ли циклосерин оптически активным имином? Наш (Cycloserine: an optically active imine? Nash T.), Chemistry and Industry, 1955, № 48, 1556—1557 (англ.)

Автор считает, что для циклосерина (**I**) лактимная структура мало вероятна и предлагает для него строение (**Ia**). Оптич. активность **I** объясняется присутствием в цикле асимметрич. атома N, основные свойства которого настолько подавлены соседними группами, что он не может рацемизоваться путем промежуточного образования катиона $>\overset{+}{N}H_2$.

С. А.

65104. Применение реакции Яппа — Клингемана. Новый синтез орнитина. Шапиро, Абрамович (Application of the Japp — Klingemann reaction. A new synthesis of ornithine. Shapiro D., Abramovitch R. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6690—6691 (англ.)

При р-ции 3-карбоксипиперидона-2 (**I**) с бензолдиазонийхлоридом (**II**) (pH 5—6, 5 час. при 5—10°) получен 3-фенилгидразон пиперидиндиона-2,3 (**III**), выход 8,8 *г* (из 8,5 *г* **I**), т. пл. 244—245° (разл.; из водн. сп.). Восстановление 1,92 *г* **III** в 30 *мл* лед. CH_3COOH действием 5 *г* Zn-пыли в 15 *мл* лед. CH_3COOH и 8 *мл* $(CH_3CO)_2O$ приводит к образованию 3-ацетамидо-пиперидона-2 (**IV**), выход 0,55 *г*, т. пл. 184—185° (из хлф. эф.), Гидролиз **IV** дает орнитин (Bergmann M., Koster H., Z. physiol. Chem., 1926, **159**, 179). При проведении р-ции между **II** и этиловым эфиром **I** образуется только смола.

С. А.

65105. Синтезы α-замещенных α-аминокислот и их производных. Шемякин М. М., Чаман Е. С., Денисова Л. И., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 4, 675—678

Способность бромоксазолинонов (**I**) (РЖХим, 1956, 39718, 39719) реагировать с аминами, меркаптанами и спиртами использована для введения к α-углеродному атому α-ациламинокислот различных заместителей. При избытке реагента обычно получаются производные α-замещ. α-ациламинокислот по карбоксильной группе. Со спиртами р-ция протекает почти в одинаковых условиях в случае первичных, вторичных жирных, жирноароматич. и алициклич. спиртов. При р-ции 2-фенил-4-бромоксазолинона-5 с третичным бутиловым спиртом получены α-алкокси-α-бензоиламиноуксусная к-та, ее эфир и эфир α-оксибензоиламиноуксусной к-ты. С фенолом образуется фениловый эфир α-окси-α-бензоиламинокислоты. Размыкание оксазолинового кольца в **I** происходит быстрее, чем замещение атома Br. Это позволило проводить р-цию в две стадии и получать α-замещ. α-ациламинокислоты или производные α-окси-α-ациламинокислот. Описаны соединения общей ф-лы $R-CH(NHCOC_6H_5)COR'$ (в скобках указаны шифр, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель для кристаллизации): $R = R' = OCH_3$ (**II**, 56, 86—87, эф.); $R = R' = OC_2H_5$ (**III**, 58, 69—71, 70%-ный сп.); $R = R' = OC_3H_7$-*н* (**IV**, 41, 54—55, 70%-ный сп.); $R = R' = OC_{12}H_{25}$-*н* (**V**, 50, 52—53, CH_3OH); $R = R' = OCH(CH_3)_2$ (**VI**, 44, 80—81, 70%-ный CH_3OH); $R = R' = OC(CH_3)_3$ (**VII**, 23, 135—137, CH_3OH); $R = R' = OCH_2C_6H_5$ (**VIII**, 52, 95—96, сп.); $R = R' = OC_6H_{11}$ (**IX**, 53, 118—119, CH_3OH); $R = OH$, $R' = OC_6H_5$ (**X**, 29, 159—160, CH_3OH); $R = OC(CH_3)_3$, $R' = OH$ (**XI**, 48, 103—104, крист. с молекулой воды, 70%-ный сп.); $R = OCH_2C_6H_5$, $R' = OH$ (**XII**, 7, 123—125, 70%-ный сп); $R = OH$, $R' = OCH_2C_6H_5$ (**XIII**, 31, 125—126, 70%-ный сп.); $R = OH$, $R' = OC(CH_3)_3$ (**XIV**, 39, 125—126, 70%-ный CH_3OH); $R = NHC_6H_5$, $R' = OCH_2C_6H_5$ (**XV**, 29, 156—157, CH_3OH); $R = NC_5H_{10}$, $R' = OCH_2C_6H_5$ (**XVI**, 3, 76—79, 70%-ный CH_3OH); $R = NHC_6H_5$, $R' = OC(CH_3)_3$ (**XVII**, 68, 155—156, CH_3OH); $R = R' = NHC_6H_5$ (**XVIII**, 76, 163—164, CH_3OH); $R = R' = SCH_2C_6H_5$ (**XIX**, 77, 103—104, CH_3OH), а также $CH_3C(OCH_3NHCOC_6H_5COOCH_3$ (**XX**, 29, 114—115, смесь CH_3OH и эф.). Соединения **II** — **IX**: к р-ру 5 *г* 2-фенилоксазолинона-5 в 33 *мл* дихлорэтана при —5° приливают р-р 2,5 *г* Br_2 в 7 *мл* дихлорэтана. Фильтрат (р-р 4-бром-2-фенилоксазолинона-5 (**XXI**)) размешивают с соответствующим спиртом (1,5—8 молей) 1 час, 25—28°, упаривают в вакууме и остаток растирают с эфиром. **VII**, **XI**, **XIV** получают из **XXI** и 6 *г* триметилкарбинола (**XXII**). После обработки р-ра как описано, и растирания с эфиром получают 1,1 *г* **VII**. Из эфирного р-ра экстракцией р-ром $NaHCO_3$ выделяют 0,35 *г* **X**, а из эфирного остатка —1,55 *г* **XIX**. При использовании **XXII**, содержащего 3,5% воды, получают **XI**. При обработке анилином реакционного р-ра, полученного из **XXI** и **XXII**, выделяют **XVII**. К р-ру **XXI** при 0° приливают смесь 0,27 *г* воды и 6 *мл* диоксана, размешивают 0,5 часа, добавляют 3,4 *г* $C_6H_5CH_2OH$ и размешивают 1,5 часа при 20°. Р-р упаривают в вакууме, растирают с р-ром $NaHCO_3$ и подкислением выделяют **XII**. **XIII** получают из **XXI** и $C_6H_5CH_2OH$ при 0°. К дихлорэтановому р-ру **XXI** при 0° приливают 1,7 *г* $C_6H_5CH_2OH$ и через 20 мин. 3 *г* $C_6H_5NH_2$, образуется **XV**. При использовании пиперидина получают **XVI**. Для получения **XVIII** к 2-ру **XXI** при —5 —0° приливают 10 *г* анилина, поднимают т-ру до 25° и размешивают 1 час. Фильтрат, промытый 5%-ным р-ром HCl, упаривают в вакууме. Р-цию с бензилмеркаптаном проводят также, как со спиртами. Для получения **X** реакционный р-р после размешивания с фенолом оставляют на сутки с водой. **XX** получают размешиванием 4-метил-4-бром-2-фенилоксазолинона-5 с CH_3OH 5 час. при 18—20°.

Е. Ч.

65106. Выделение, строение и синтез «латирусного» фактора из *Lathyrus odoratus*. Шиллинг, Стронг (Isolation, structure and synthesis of a lathyrus factor from *L. Odoratus*. Schilling E. D., Strong F. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2843—2845 (англ.)

Путем изучения продуктов гидролиза, выделенного из семян душистого горошка (*Lathyrus odoratus*), кристаллич. в-ва общей ф-лы $C_8H_{13}O_3N_3$ показано, что это соединение является β-(N-γ-L-глутамил)-аминопропионитрилом (**I**). Найденное строение подтверждено синтезом **I**. Последний выделен из семян по ранее описанному методу (РЖХим Бх, 1956, 15911) т. пл. 193—194°; $[\alpha]^{22}D + 18°$ (*c* 1; H_2O); на хроматограмме дает одно пятно с нингидрином. После гидролиза (0,5 *г* **I** + 5 *мл* 11,7 н. HCl в запаянных трубках при 120°, 8 час.) вы-

XUM

делен хлоргидрат L-глутаминовой к-ты. Хроматограмма гидролизата I на бумаге дает два пятна, идентифицированных как глутаминовая к-та (II) и β-аланин (III). После удаления II из гидролизата и подщелочения выделено летучее основание, оказавшееся аммиаком; ИК-спектры поглощения I указывали на присутствие тройной связи. На основании этих фактов было сделано заключение, что II соединено пептидной связью с β-аминопропионитрилом в I или же глутаминопропионитрил соединен с III. Из шести возможных комбинаций такой связи по некоторым соображениям был в первую очередь синтезирован I, оказавшийся идентичным природному соединению. Ангидрид фталоил-L-глутаминовой к-ты (IV) получен следующим способом: в р-р 148 *г* фталевого ангидрида в 300 *мл* кипящей лед. CH_3COOH внесено 148 *г* L-II. Через 40 мин. кипения остаток II (42,4 *г*) отфильтрован и фильтрат оставлен при + 5° на 12 час. Отделено 50,5 *г* фталоил-D, L-глутаминовой к-ты и еще через 12 час. (+ 4°) выпало 43,6 *г* L-фталоилглутаминовой к-ты (V), т. пл. 156—159° (вода), $[\alpha]^{25}D - 44°$ (*c* 3; диоксан), $[\alpha]^{20}D - 27{,}7°$ (*c* 1; 0,33 н. Na_2CO_3). Для перевода в IV 40 *г* V растворены в 110 *мл* теплого $(CH_3CO)_2O$, упарены в вакууме до жидкого сиропа и осаждены эфиром; т. пл. IV 203—204° (из этилацетата) $[\alpha]^{21}D - 40°$ (*c* 3; диоксан). В быстро охлажд. до 0° р-р 34,5 *г* IV в 60 *мл* кипящего диоксана добавлены 15,2 *г* β-аминопропионитрила; через 30 мин. осаждено 50 *мл* эфира и осадок обработан в р-ре 100 *мл* 10%-ного Na_2CO_3 10 *г* 64%-ного водн. р-ра $N_2H_4 \cdot H_2O$. После осаждения фталилгидразида 2 н. HCl, удаления Cl^- 64 *г* Ag_2O, доведения pH до 7 2н. HJ и упарки в вакууме до 50 *мл* I осажден 3 объемами абс. спирта, выход I 32 *г*, т. пл. 193—194° (разл., из 25% водн. сп. осаждено абс. сп.); $[\alpha]^{20}D + 18°$ (с 1; H_2O). Синтетич. D, L-I имел т. пл. 191—192°. Синтетич. L- и DL-формы I вызывают, так же как природный I, ненормальные изменения в скелете крыс (латиризм). Е.К.

65107. Приготовление О-пептидов с помощью промежуточных N-бензил- и N-тритилпроизводных. Веллюз, Амьяр, Эмес (Sur la préparation des O-peptides à l'aide d'intermédiaires N-benzylés et N-tritylés. Velluz Léon, Amiard Gaston, Heymès René), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1283—1285 (франц.)

Открытие О-диазоацетил-L-серина или азасерина, как ингибитора роста опухолей, повысило интерес к изучению О-пептидов (РЖХим, 1956, 22561, 22562). Для получения О-пептидов оксиаминокислот применены дибензильная и тритильная защита аминогруппы, использованные ранее для синтеза N-пептидов (РЖХим, 1955, 34141, 9166, 40060, 1956, 468, Синтезированы хлоргидрат О-глицил-DL-серина (I), О-(N,N-дибензилглицил)-DL-серин (II), О-глицил-N, N-дибензил-DL-серин (III), хлоргидрат О-глицил-DL-треонина (IV), хлоргидрат О-(N-бензилглицил)-N-бензил-DL-треонина (V), хлоргидрат О-(D (—)-α-аминобутирил)-L (—)-треонина (VI). Исходными в-вами для синтеза I служили: N, N-дибензил-DL-серин (VII) и N-тритилглицин (VIII). Исходя из VII синтез осуществлен двумя путями: а) к р-ру 2,85 *г* VII и 2,5 *мл* триэтиламина (IX) в 30 *мл* $CHCl_3$ добавляют (0°) 1,6 *г* хлоргидрата N, N-дибензилглицилхлорида (X), встряхивают и снова вносят 2,5 *мл* IX и 1,6 *г* X; через 15 мин. (20°) промывают 5 н. HCl и упаривают досуха в вакууме, выход неочищ. хлоргидрата О-(N,N-дибензилглицил)-N, N-дибензил-DL-серина (XI) колич. 10 *г* XI гидрируют в 200 *мл* 75%-ного спирта над 3 *г* 10%-ной Pd-черни (поглощено 2 моля H_2 при ~20° за 20 мин. и 2 моля H_2 при 50° за 45 мин.), концентрируют в вакууме, осаждают I спиртом, выход I 70%, т. пл. 170—175° (из воды + + сп., 3 : 13); б) к р-ру 2,55 *г* N, N-дибензилглицина (XII) в 30 *мл* $CHCl_3$ и 2 *мл* IX прибавляют 1,1 *мл* $ClCOOC_2H_5$ (XIII) (—10°). Через 30 мин. (0°) добавляют р-р 2,85 *г* VII и 1,5 *мл* IX в 30 *мл* $CHCl_3$ и оставляют на ~12 час. (30°); выделяют XI и гидрируют как описано выше, выход I 70%. В р-р 3,17 *г* VIII в 30 *мл* $CHCl_3$ и 2 *мл* IX вносят (—10°) 1 *мл* XIII. Через 45 мин. (0°) добавляют р-р 3,5 *г* N-тритил-DL-серина (XIV) и 1,5 *мл* IX в 30 *мл* $CHCl_3$, оставляют на ~12 час. (30°), промывают н. HCl и насыщ. р-ром CH_3COONa и упаривают досуха в вакууме, выход неочищ. О-(N-тритилглицил)-N-тритил-DL-серина (XV) колич. Р-р 4 *г* XV в 10 *мл* ацетона и 3 *мл* 5 н. HCl оставляют на ~12 час. (20°), добавляют 3 *мл* воды, удаляют ацетон в вакууме и отжимают трифенилкарбинол (XVI). Добавлением IX водн. р-р доводят до pH 3, концентрируют в вакууме и осаждают спиртом I, выход 60%. 10 *г* XI в 200 *мл* 75%-ного спирта гидрируют над 3 *г* 10%-ной Pd-черни (20 мин., ~20°). Фильтрат упаривают в вакууме досуха, растворяют остаток в небольшом кол-ве горячей воды и выделяют ацетоном хлоргидрат О-(N-бензилглицил)-N-бензил-DL-серина, выход почти колич., т. пл 195—205° (разл.; в блоке). В р-р 5,1 *г* XII в 60 *мл* $CHCl_3$ и 4 *мл* IX вносят (—5°) 2,1 *мл* XIII. Через 1 час. (0°) добавляют р-р 7 *г* XIV и 3 *мл* IX в 60 *мл* $CHCl_3$, оставляют ~12 час. (30°). Промывают 1 н. HCl, водой, насыщ. р-ром CH_3COONa и упаривают досуха в вакууме, выход О-(N-N-дибензилглицил)-N-тритил-DL-серина (XVII) колич. К р-ру 12 *г* XVII в 30 *мл* ацетона добавляют 6 *мл* 5 н. HCl и 6 *мл* воды, встряхивают 1 час, разбавляют 20 *мл* воды, удаляют ацетоном в вакууме, отделяют кристаллич. XVI. Из фильтрата осаждают II насыщ. р-ром CH_3COONa, выход 80%. т. пл. 170—172°. Гидрирование II приводит к I, выход 80%. К 3,17 *г* VIII и 2 *мл* IX в 30 *мл* $CHCl_3$ прибавлен 1 *мл* XIII (—10°). Через 1 час (0°) добавляют р-р 2,85 *г* VII и 1,5 *мл* IX в 30 *мл* $CHCl_3$ и оставляют на 12 час. (30°); обрабатывают, как описано выше, и получают О-(N-тритилглицил)-N, N-дибензил-DL-серин, выход колич. Обрабатывают, как описано выше, и выделяют III, выход ~40%, т. пл. 90—95°. Гидрирование III приводит к I. Синтез IV осуществлен двумя методами: 1) к р-ру 3 *г* N, N-дибензил-DL-треонина (XVIII) и 2.5 *мл* IX в 30 *мл* $CHCl_3$ добавляют (0°) 1,6 *г* X. Обрабатывают как указано при синтезе XI, выход неочищ. хлоргидрата О-(N, N-дибензилглицил)-N, N-дибензил-DL-треонина (XIX) колич. При действии р-ра CH_3COONa на р-р XIX в $CHCl_3$ и удалении р-рителя в вакууме получают аморфное основание. Гидрирование при 45°, в условиях аналогичных получению I, приводит к IV, выход 70%, т. пл. 170—175°; 2) к 5,1 *г* XII и 4 *мл* IX в 60 *мл* $CHCl_3$ (—10°) прибавлено 2,1 *мл* XIII. Через 45 мин. (0°) добавляют р-р 6 *г* XVIII и 3 *мл* IX в 60 *мл* $CHCl_3$, оставляют на ~12 час. (30°), обрабатывают как описано выше и получают XIX, выход колич. Гидрирование (~20°) 10 *г* XIX в 125 *мл* 80%-ного спирта, над 3 *г* 10%-ной и Pd-черни и 3,6 *мл* 5 н. HCl приводит к V, выход 80%, т. пл. 195—200°. В р-р 2,83 *г* D (+)-N, N-дибензил-α-аминомасляной к-ты и 2 *мл* IX в 30 *мл* $CHCl_3$ вносят (—10°) 1 *мл* XIII. Через 1 час (0°) добавляют р-р 3 *г* L (—)-XVIII и 1,5 *мл* IX в 30 *мл* $CHCl_3$, обрабатывают через ~12 час. (30°) и выделяют сырой О-(D (+)-N, N-дибензил-α-аминобутирил)-L (—)-N, N дибензилтреонин (XX), выход колич. Гидрирование XX в 110 *мл* 80%-ного спирта, в присутствии HCl над 2 *г* 10%-ной Pd-черни, приводит к VI, выход 72%, т. пл. 200° (разл.), $[\alpha]^{20}D + 3°$ (*c* 10; 10 н. HCl). А. Л.

65108. Об оптически чистом поли-L-тирозине. Ковач, Котаи (Über optisch reines poly-L-tyrosin. Kovács K., Kótai A.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 5, № 3-4, 313—316 (нем.; рез. русс., англ.)

Предложен метод получения чистого поли-L-тиро-

ХИМ

зина (I), представляющий видоизменение метода, описанного ранее (см. РЖХим, 1954, 30665). О-ацетильное производное I омыляют 1 н. HCl в присутствии $Cu(OH)_2$. В этих условиях, по данным авторов, не происходит рацемизации. О-ацетил-L-тирозин превращают в О-ацетил-L-тирозин-N-карбоксиангидрид (II) действием $COCl_2$ в диоксане 3 часа при 40°, выход 87%, т. пл. 119—120° (разл.). II полимеризуют в этилацетате в присутствии 1 н. NH_3 при 60° 12 час. Выпавший поли-О-ацетил-L-тирозин (III) отделяют, выход 91%. 5,1 *г* III взбалтывают 30 мин. с р-ром 2,1 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 10 *мл* H_2O, и 70 *мл* 1 н. р-ра NaOH. Охлажд. фильтрат подкисляют 11 н. HCl. Через несколько часов выделяется гелеобразный I, выход 74%, $[\alpha]^{20}D$ +21,5° (*c* 1,915; 1 н. NaOH); степень полимеризации $n = 23$. Б. Д.

65109. О микросинтезе иодтиронинов, меченных J^{131}. Рош, Мишель, Жуан, Вольф (Sur la microsynthèse de diverses iodothyronines marquées par J^{131}. Roche Jean, Michel Raymond, Jouan Pierre, Wolf Walter), Bull. Soc. chim. biol., 1955, **37**, № 7-8, 819—829 (франц.)

Иодированием 3,5-дииодтиронина (I) посредством J^{131} синтезированы 3,5,3′-трииодтиронин (II), меченный в положении 3′, и тироксин, меченный в положении 3′ и 5′ (III). Аналогичным иодированием II получен III-5′-J^{131}. Иодирование 3-моноиодтиронина (IV) приводит к 3,3′-дииодтиронину (V), меченному в положении 3′ и к 3,3′,5′-трииодтиронину (VI), меченному при $C_{(3')}$ и $C_{(5')}$. Иодированием V получают VI, меченный в положении 5′. Продукты иодирования отделяют ионофорезом при pH 8,5 и отдельные иодтиронины выделяют хроматографированием на бумаге в присутствии р-ра NH_3 в *трет*-$C_5H_{11}OH$. При этом получены следующие значения R_f: VI 0,20; II 0,40; I 0,50; V 0,35; III 0,25. В микропипетку (приведен чертеж) вводят каплю водн. р-ра, содержащую 15 *мг* J^{131} (радиоактивность 0,89 *μкюри*), 1 *мг* 0,01 н. р-ра H_2SO_4 и затем 10 *μл* р-ра J^{127}, приготовленного из 52,2 *мл* J_2 и 20 *мл* спирта. К 9 *μл* р-ра IV (приготовленного из 1,81 *мг* IV и 1,80 *мл* конц. NH_3) добавляют в микропипетке 9 *μл* упомянутого р-ра меченого иода, смесь выдерживают 15 мин. и продукт р-ции хроматографированием на бумаге разделяют на V (выход 30%), VI и непрореагировавший IV. Аналогично синтезируют остальные иодтиронины с выходом 20—50%. Л. Б.

65110. Изучение методов синтеза аналогов протеинов. I. Синтез полипептидов при помощи N-карботиофениламинокислот. Ногути (蛋白類似物質合成法に關する研究.第1報.N-カルボチオフェニルアミノ酸法によるポリペプチドの合成，野口順藏），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 12, 961—965 (япон.)

N-((фенилтио)-карбонил)-замещенные аминокислоты при нагревании полимеризуются с отщеплением C_6H_5SH и CO_2. При 120—200° реакционная масса загрязняется продуктами побочных р-ций и не пригодна для синтеза полипептидов. При длительном нагревании (50—80°) в подходящем р-рителе полимеризация не сопровождается побочными р-циями. Синтезированы: RCH_2COOH, т. пл. 155° ($R = C_6H_5SCONH$ здесь и всюду далее), DL—$CH_3CHRCOOH$ (I), т. пл. 138°, RCH_2CH_2COOH, т. пл. 104°, L-$(CH_3)_2CHCH_2CHRCOOH$ (II) (сироп), DL-$C_6H_5CH_2CHRCOOH$, т. пл. 56°, DL-$CH_3(CH_2)_9CHRCOOH$, т. пл. 23°, $R(CH_2)_5COOH$, т. пл. 95°, $CH_3CHRCONHCH_2COOH$ (III), т. пл. 137°, L-$HOOC(CH_2)_2CHRCOOH$, т. пл. 111°, и ангидрид N-((фенилтио)-карбонил)-L-глутаминовой к-ты, т. пл. 167°. Изучалась р-ция полимеризации всех синтезированных в-в. Наиболее подходящим р-рителем оказался C_6H_6, содержащий небольшое кол-во C_5H_5N. Напр., I полимеризуется в гель при нагревании (несколько сотен часов) в C_6H_6, содержащем 8% C_5H_5N (80°). Гель растворяют в лед. $CH_3COOH + ClCH_2COOH$ (1 : 1). Определение вязкости и осмотич. давления при 30° дает предельную вязкость $\eta = 0{,}068$, средней мол. в. 59400, среднюю степень полимеризации 450. II полимеризуется аналогично I. Другие, из перечисленных выше соединений (за исключением III), полимеризуются в данных условиях плохо. Подобрав подходящие условия, можно полимеризовать такие дипептиды, как III.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 9565. K. Yamasaki

65111. Спектры комбинационного рассеяния углеводорода циперина II. Харихаран, Сенич (Raman spectra of the hydrocarbon cyperene II. Hariharan T. A., Senich Radomir), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42**, № 6, 285—288 (англ.)

Получены спектры комб. расс. углеводородной части продукта, выделенного из клубней сорняка *Cyperus rotundus* — циперина II (I), а также дигидроциперина II (II) и тетрагидроциперина II (III). В спектре I наблюдается очень интенсивная линия кратной связи C=C 1645 *см*$^{-1}$ и более слабая при 1599 *см*$^{-1}$. В II вторая линия исчезает, а первая смещается до 1665 *см*$^{-1}$ и интенсивность ее понижается. Эти изменения авторы относят за счет наличия в I сопряженных связей C=C; при гидрировании сохраняется только одна двойная связь типа $R_1R_2C{=}CHR_3$. В III частот C=C не найдено. В согласии с этими предположениями в I наблюдаются частоты CH 3076 и 3041 *см*$^{-1}$, а в II только 3041 *см*$^{-1}$. Частота 3076 *см*$^{-1}$ характерна для $R_1R_2C{=}CH_2$, а 3041 *см*$^{-1}$ для типа $R_1R_2C{=}CHR_3$ (ν (=C—H)). В I наблюдаются также частоты неплоских колебаний C=C—H: 796 *см*$^{-1}$, характерная для типа $R_1R_2C{=}CHR_3$, и 879 *см*$^{-1}$ ($R_1R_2C{=}CH_2$). Интенсивность второй из них резко понижена в II. Это может объясняться наличием в I групп $=CH_2$. Эти данные указывают на присутствие в молекуле I двух сопряженных связей C=C, из которых одна типа $R_1R_2C{=}CH_2$, а другая близкого типа или $R_1R_2C{=}CHR_3$. Ю. Е.

65112. Шерстный воск. Часть VI. Синтез и стереохимия α-оксикислот с прямой цепью. Хорн, Преториус (Wool wax. Part VI. The synthesis and stereochemistry of the straight-chain α-hydroxy-acids. Horn D. H. S., Pretorius Y. Y.), J. Chem. Soc., 1954, May, 1460—1464 (англ.)

Синтезированы из оптически активной формы моноэтилового эфира ацетилъяблочной к-ты (I) сочетанием на аноде с соответствующими карбоновыми к-тами оптически активные α-оксикислоты с прямой цепью углеродных атомов: 2-оксимасляная к-та (II), 2-оксигексановая к-та (III), 2-оксиоктановая к-та (IV), 2-оксидекановая к-та (V) и 2-оксигексадекановая к-та (VI) по схеме: $C_2H_5OOCCH(OOCCH_3)CH_2COOH + RCOOH \rightarrow HOOCCH(OH)CH_2R$. I получен из (—)-яблочной к-ты действием CH_3COCl (нагреванием 3 часа) с последующим добавлением спирта (0,5 час., 50°), выход 60%, т. пл. 50—51°, $[\alpha]^{22}D$ —29,1° (*c* 10,5; сп.). 10 *г* I в CH_3OH (80 *мл* + 0,1 *г* Na) и 10 *мл* CH_3COOH подвергают электролизу (Pt-электроды; 1 *а*, 50 *в*, 10—15 час., т-ра не выше 35°), образующийся эфир перегоняют и подкисляют HCl. После экстракции гексаном получают II, т. пл. 52,7—53,5° (из CCl_4-гексана), $[\alpha]^{16}D$ —3,0° (*c* 6,19; вода), $[\alpha]^{16}D$ +6,4° (*c* 11,03; $CHCl_3$), $[\alpha]^{16}D$ —4,4° (*c* 8,53; сп). Аналогично из I и *н*-масляной к-ты получают III, т. пл. 61,0—61,6° (из (*изо*-$C_3H_7)_2O + C_6H_{14}$), $[\alpha]^{18}D$ +5,6° (*c* 6,84; $CHCl_3$), $[\alpha]^{18}D$ —1,5° (*c* 6,76; сп.), $[\alpha]^{18}D$ —1,6° (*c* 4,4; вода). IV, т. пл. 70,2—70,6° ((*изо*-$C_3H_7)_2O$), т. зам. —4,6°, $n^{20}D$ 1,4162, $[\alpha]^{19}D$ +1,5° (*c* 6,8; сп.). $[\alpha]^{19}D$ +3,0° (*c* 4,27; вода + 10—15% CH_3OH). V, т. пл.

```
   COOH
    |
HO—C—H
    |
    R
   VII
```


XUM

77,6—78,0° (из (*изо*-$C_3H_7)_2O$), т. зам. 16,1°, $n^{25.2}D$ 1,4256, $[\alpha]^{24}D$ +5,3° (*c* 8,6; $CHCl_3$), $[\alpha]^{24}D$ +1,6° (*c* 7,3; сп.). **VI** получена как в DL-форме, т. пл. 85,8—86,6° (из CH_3OH), так и в оптически активной форме, т. пл. 93,3—93,6° (CH_3OH, C_6H_{14}), $[\alpha]^{26}D$ +2,7° (*c* 1,98; $CHCl_3$), $[\alpha]^{26}D$ +1° (*c* 2,24; сп.). Стереохим. исследования полученных к-т показали, что они имеют конфигурацию (**VII**) и по аналогии с аминокислотами могут быть обозначены L (L_S) по правилам, опубликованным ранее (J. Chem. Soc., 1951, 3522). Установлено, что природные α-оксикислоты шерстного воска, диолы-1,2, полученные из последних восстановлением $LiAlH_4$ (см. часть IV, РЖХим, 1956, 58197), церсброновая к-та мозга и 2-оксипентадекановая к-та, полученная из устиловых к-т, имеют D-(соотв. D_S) конфигурацию. Часть V см. РЖХим, 1956, 58198. С. П.

65113. Разветвленные жирные кислоты бычьего жира. 2. Выделение 15-метилгексадекановой кислоты. Х а н с е н, Ш о р л е н д, К у к (The branched-chain fatty acids of ox fat. 2. The isolation of 15-methylhexadecanoic acid. H a n s e n R. P., S h o r l a n d F. B., C o o k e N. J u n e), Biochem. J., 1955, **61**, № 1, 141—143 (англ.)

Из околопочечного жира была фракционированием метиловых эфиров к-т гидрированных глицеридов выделена 15-метилгексадекановая к-та (I) в кол-ве 0,06% от общего веса к-т, т. пл. 60,2—60,4° (из эф.) $n^{70}D$ 1,4315; метиловый эфир, т. пл. 18,3—18,9°, $n^{20}D$ 1,4419. Авторы считают, что I присутствует в природном жире, а не образуется при гидрировании. Сообщение 1 см. Biochem J., 1952, **50**, 581. А. О.

65114. Химическое изучение веществ, экстрагированных из листьев ***Musa sapientum.*** **Сообщение I. К а р е л л и, М а р к и н и, Т у ч ч и** (Ricerche chimiche su sostanze estratte dalle foglie di «*Musa sapientum*». Nota I. C a r e l l i V i n c e n z o, M a r c h i n i P a o l o, T u c c i A l d o), Ann. chimica, 1955, **45**, 12, 1126—1132 (итал.)

Хроматографированием из петр. эфира на Al_2O_3 неомыляемой фракции эфирного экстракта сухих листьев бананов *Musa sapientum* выделены: вымыванием петр. эфиром — *н*-$C_{29}H_{60}$, вымыванием эфиром — в-во с т. пл. 135°; ацетат, т. пл. 124°, по-видимому, фатостерин. Л. Я.

65115. Химия фумагиллина. II. Ш е н к, Х а р д ж и, И с а р а с е н а (Chemistry of fumagillin. II. S c h e n c k J. R., H a r g i e M. P., I s a r a s e n a A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5606—5610 (англ.)

Омылением фумагиллина $C_{26}H_{34}O_7$ (I) — моноэфира декатетраендиовой к-ты $C_{10}H_{10}O_4$ — получен спирт $C_{16}H_{26}O_4$ (II), содержащий OH, OCH_3, две C — CH_3-группы, двойную связь и три кольца, два из которых включают O-атомы. Озонированием II переводят в ацетон и α, β-ненасыщ. альдегид $C_{13}H_{20}O_5$ (III), который при дальнейшем озонировании дает глиоксаль. Гидрированием II (или омылением I после гидрирования) получены дигидро — (IV)- и гексагидро-(V)-продукты. С динитробензоилхлоридом (ДНБХ), **V** образует *бис*-динитробензоат $C_{30}H_{30}O_{14}N_4$ (VI), а **IV** — аддукт $C_{23}H_{31}O_7N_2Cl$ (**VII**). Дегидрированием **V** (Se, Pd / C) получены этилизоамилкетон и жидкие в-ва ароматич. характера $C_{15}H_{18-20}O$ и $C_{13}H_{16-20}O$, содержащие CO, но не содержащие OH-и OCH_3-групп (ИК-спектры). Повидимому, **V** содержит разветвленную ненасыщ. боковую цепь и 6-членное карбоциклич. кольцо. Из смеси продуктов окисления 3,48 *г* **IV** $KMnO_4$ выделено 9 *мг* янтарной к-ты. **IV** не взаимодействует с H_5JO_6. **I** очищают растворением в $CHCl_3$, фильтрацией через силикагель и кристаллизацией из амилацетата и CH_3OH. 18 *г* **I** омыляют 800 *мл* 0,1 н. NaOH (90—70°, 45 мин.), извлекают эфиром **II**, выход 10,1 *г*, и масло. Из 10,1 *г* **II** в 100 *мл* $CHCl_3$ после озонирования (2,5 часа, 0,07 *ат*) и нагревания с 15 *г* скелетного Ni получают 1,96 *г* **III**, т. пл. 150—153°. 18,3 *г* **I** в 250 *мл* спирта гидрируют с PtO_2 (1 час, 1,4 *ат*), продукт омыляют 800 *мл* 0,13 н. NaOH (45 мин., 70—75°), при pH 2—3 отделяют себациновую к-ту, при pH 11 (5 н. NaOH) извлекают эфиром **IV**, выход 8,4 *г* (масло), $[\alpha]D$ —42° (сп.). При гидрировании р-ра 7,54 *г* **II** в 75 *мл* абс. спирта (1 час, 2,4—2,8 *ат*) выход **IV** 7,36 *г*. Из 7,2 *г* **IV** в 200 *мл* C_6H_6, 2,5 *мл* пиридина и 6 *г* ДНБХ (2 часа, кипячение) получают 3,15 *г* **VII**, т. пл. 133—135° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —80,3° (*c* 1%; $CHCl_3$). Р-р 9,2 *г* **I** в 200 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют 16 час. с 4,6 *г* PtO_2, продукт кипятят 80 мин. с 112 *мл* воды и 28 *мл* 5 н. NaOH, хроматографированием на Al_2O_3 с вымыванием 1%-ным CH_3OH в C_6H_6 выделяют **V** (масло выход 3 *г* из 4,58 *г* **I**) и кристаллич. тетрагидро-**II**, который вновь гидрируют до **V**. Из 3 *г* **V**, 30 *мл* пиридина и 5 *г* ДНБХ (20 мин. при кипении) выход **VI** 1,1 *г*, т. пл. 167—169° (после очистки на Al_2O_3.) Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 10615. С. К.

65116. Химическое исследование индийских лишайников. Часть XIX. ***Lepraria*****: Структура лепрапиновой кислоты. М и т т а л, С е ш а д р и** (Chemical investigation of indian lichens. Part XIX. *Lepraria:* Constitution of leprapinic acid. M i t t a l O. P., S e s h a d r i T. R.), J. Chem. Sos., 1955, Sept. 3053—3055 (англ.)

Из *Lepraria flava* (Schreb) петр. эфиром извлечена пинастровая к-та (I), из *L. citrina* Schaer — лепрапиновая к-та $C_{18}H_{10}O_4$ $(OCH_3)_2$ (II), являющаяся метиловым эфиром *о*-метоксипульвиновой к-ты (III к-та). I, т. пл. 204—205° (из эф.-петр. эф.); ацетат, т. пл. 172—173° (из этилацетата). **II**, т. пл. 159—160° (из эф.-петр. эф.). Гидролизом **II** (р-ром $Ba(OH)_2$, кипячение 15 мин.) получена **III**, т. пл. 213—214° (из бзл.); при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ образует дилактон $C_{19}H_{12}O_5$, т. пл. 172—173° (из бзл.). При кипячении **II** с щел. р-ром $KMnO_4$ образуются *о*-$CH_3OC_6H_4COOH$ и C_6H_5COOH; действием на **II** 2 н. $KMnO_4$+NaOH на холоду получены $(COOH)_2$, фенилглиоксалевая и метоксифенилглиоксалевая к-ты (идентифицированы хроматографически). При конденсации **II** с *о*-фенилендиамином (**IV**) в NN-диметиланилине (**V**) (4 часа, 200—210°) образуется в-во $C_{25}H_{18}O_4N_2$, т. пл. 271—272° (разл.; из этилацетата), при кипячении с 10%-ным спирт. р-ром KOH (5 час.) дает 2,2′-метоксибензилбензимидазол (**VI**), т. пл. 186—187° (из водн. сп.). **VI** получен также конденсацией *о*-метоксифенилуксусной к-ты с **IV** в присутствии **V** (4 часа, 200—210°). Часть XVIII см. РЖХим, 1955, 40292. А. Л.

65117. Эфирное масло из ***Arthemisia capillaris.*** **I. Химическое строение капиллена. Х а р а д а** (カワラヨモギの精油成分について.第1報.カピレンの構造.原田義郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 7, 727—732 (япон.)

Для капиллена (I) (Arima, Okamoto, Chem. Abstrs, **26**, 560) предложено строение $C_6H_5CH_2CH = CHC \equiv \equiv CCH_3$ (II), т. кип. 124°/4 *мм*, $n^{26}D$ 1,5698, d_{20} 0,9735. При озонировании I в CH_3COOH образуются $C_6H_5CH_2COOH$ (III) и небольшое кол-во C_6H_5COOH и C_6H_5CHO. Образование летучего альдегида не наблюдалось. Окисление I $KMnO_4$ в воде (20°, в конце 50°) дает C_6H_5COOH, **III**, CH_3COOH и $(COOH)_2$. Восстановление I 5%-ным $Pd/BaSO_4$ в ацетоне дает гексагидропроизводное, идентичное с *н*-$C_6H_{13}C_6H_5$. Анализы I соответствуют $C_{13}H_{14}$, следовательно можно было бы предположить также строение: $C_6H_5CH_2CH = C = CHCH = CHCH_3$. Однако отсутствие оптич. активности I исключает такое строение. Поэтому для I предполагается строение II. Возможно I идентичен с агропиреном (Treibs, Chem. Abstrs, **42**, 874). В ИК-спектре имеются сильные полосы поглощения при 2190—2260 $см^{-1}$.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 10235a. К. N.

65118. О хиноидном продукте бензилирования эллаговой кислоты. Шмидт, Фойгт, Бернауэр (Über ein chinoides Benzylierungsprodukt der Ellagsäure. Schmidt Otto Th., Voigt Hans, Bernauer Karl), Chem. Ber., 1955, **88**, № 1, 91—101 (нем.)

При действии $C_6H_5CH_2Cl$ и водн. щелочи (70°) на эллаговую к-ту (I) (см. РЖХим, 1955, 37430) или на 5,5′-ди-С-бензилэллаговую к-ту (II) образуется красное в-во $C_{42}H_{30}O_8$— «эллагорубин» (III). При каталитич. гидрировании или омылении **III** переходит в **II**. Принимается хиноидное строение **III**, имеющего метиленацетальную группу на месте одного из О-атомов хинона. **III**, выход 24% (из I) и 31% (из **II**), т. пл. 214—215° (из этилацетата); синяя ди-К-соль (в пиридине + КОН в CH_3OH), выход 78%, диметиловый эфир (**IV**) с CH_2N_2 (выход 46%), или с $CH_3J + Ag_2O$ (выход 35%), т. пл. 234—237° (испр.; из хлф.); диацетат (**V**), выход 79%, т. пл. 192—193° (из $(CH_3CO)_2O$). 0,33 *г* **III** гидрируют с 5%-ным Pd/C в этилацетате (1 час), выход **II** 58%, из 0,43 *г* **III** в 150 *мл* CH_3COOH + 75 *мл* конц. HCl (к-ты) (60°, 2 часа) выход **II** 94%; из 0,33 *г* III в 10 *мл* диоксана + 1 *мл* 2 н. HCl (100°, 8,5 часа, затем ~20°, 40 час.) выход **II** 58%, буреет при 250° (из CH_3OH); тетраметиловый эфир **II** (с CH_2N_2), выход 70%, т. пл. 246° (из ацетона); тетраацетат **II**, выход 86%, т. пл. 333° (испр.; из диоксана). При омылении **IV** в диоксане конц. HCl (к-той) (100°, 4 часа) образуется 4,4′-ди-О-метил-**II**, выход 62%, т. пл. 312° (испр.; из водн. диоксана). Гидрированием **V** с 10%-ным Pd/C в диоксане получена 4,4′-ди-О-ацетил-**II**, выход 89%, т. пл. 303° (испр.; из диоксана). Приведены кривые УФ-спектров **I**, **II**, **III**, **IV** и **V** (спектры **III** и **IV** идентичны), и ИК-спектров **III** и **IV**. Б. Д.

65119. Гидроксилирование флаванонов в положении 3. Махеш, Сешадри (Hydroxylation of flavanones in the 3-position. Mahesh V. B., Seshadri T. R.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2503—2505 (англ.)

Окисление ацетоксифлаванонов реактивом Фентона в кислой среде дает смесь соответствующих производных 3-оксифлаванона и 3,3′-дифлаванонила, деацетилированных в положении 5. Окисление $KMnO_4$ дает худший выход. Этим подтверждается свободнорадикальный механизм энзиматич. окисления в биогенезе флаванолонов (РЖХимБх, 1956, 13335). К 1 *г* триацетата нарингенина (I) в 100 *мл* 2 н. H_2SO_4, одновременно прибавляют 50 *мл* H_2O_2 и 50 *мл* 2%-ного р-ра $FeSO_4$ (0°, за 45 мин.), через Pb-соль выделяют 7,4′-диацетокси-3,5-диоксифлаванон (II), выход 0,25 *г*, т. пл. 136—137° (из водн. сп.); в остатке — ди-(7,4′-диацетокси-5-оксифлаванонил-3) (III), выход 0,25 *г*, т. пл. 192—194° (из сп.). 0,15 *г* **III** кипятят 15 мин. с 50 *мл* спирт. р-ра HCl (1 : 1), получают ди-(5,7,4′-триоксифлаванонил-3), т. пл. 210—212° (из бзн.-этилацетата). Аналогично **I** обрабатывают 0,5 *г* диацетата наригенина (т. пл. 140—141°), получают **II** (60 *мг*) и **III**. **II** гидролизуют спиртовой HCl, получают 3-оксинаригенин (**IV**), т. пл. 238—240° (разл.; из водн. сп.). 0,25 *г* **IV** дегидратируют действием 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (кипятят 2 часа), получают триацетат апигенина, выход 0,1 *г*, т. пл. 180—181 (из бзн.-этилацетата). Аналогично **I** обрабатывают 1 *г* 5,7-диацетоксифлаванона (**V**), получают 7-ацетокси-3,5-диоксифлаванон (**VI**), выход 0,1 *г*, т. пл. 90—92° (из водн. сп.). 1 *г* **V** в 100 *мл* ацетона обрабатывают 5 *г* $KMnO_4$ (4 часа, ~20°), выход **VI** 35 *мг*. **VI** гидролизуют спирт. р-ром HCl, получают 3,5,7-триоксифлаванон, т. пл. 172—173° (из водн. сп.). А. Г.

65120. О строении виснаганов и келлактонов, выделенных из *Ammi visnaga* L. Бенце, Хальперн, Шмид (Über die Konstitution der Visnagane und Khellactone aus *Ammi visnaga* L. Bencze W., Halpern O., Schmid H.), Experientia, 1956, **12**, № 4, 137—138 (нем. ; рез. англ.)

При действии КОН в диоксане на кристаллич. смесь виснаганов (I), выделенных из *Ammi visnaga* L. (Samaan K., Quart, J. Pharm. Pharmacol., 1931, 4, 14), образуются стереоизомерные келлактоны (**Ia**) (преобла-

Ia, Iб, VIIa, VIIб, IX   II—IV

Ia, Iб R=R′=H; II R=O; III R=$(SC_2H_5)_2$, IV R=H_2;
VIIa, VIIб R=CH_3, R′=H; IX R или R′=$COCH_3$; R или R′=$COCH=C(CH_3)_2$

дает), т. пл. 186°, [α] *D* —18°, и (**Iб**), т. пл. 174—175°, [α] *D* +81°, отличающиеся друг от друга конфигурацией при $C_{(4)}$. **Ia** и **Iб** дают ацетон при окислении CrO_3 и α-оксиизомасляную к-ту при окислении $KMnO_4$. Дегидратация **Ia** или **Iб** приводит к непредельному кетону (**II**), т. пл. 156,6—157,5°; 2,4-динитрофенилгидразон, $\lambda_{макс}$ 346 *mμ* (в сп.) **II** превращен через диэтилтиокеталь (**III**) в известный дигидросезелин (**IV**). Окисление **Ia** посредством HJO_4 при pH ~4 приводит к диальдегиду (**V**), т. пл. 128—130°, превращенному при дальнейшем окислении с HJO_4 при pH ~7 в умбеллиферон-8-альдегид (7-окси-8-формилкумарин) (**VI**). При действии NH_2OH **V** дает оксим **VI**, т. пл. 245—247°. При действии на **V** щелочи в мягких условиях получают α-оксиизомасляный альдегид, *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 147—148,5°. Р-ция **I** с CH_3ONa приводит к смеси стереоизомерных метилкеллактонов (**VIIa**), т. пл. 162,5° [α] *D* —30° (преобладает) и (**VIIб**), т. пл. 127°, [α] *D* +78°, и производному кумаровой к-ты (**VIII**), т. пл. 117—118°. При действии на **VIIб** горячего метанольного р-ра HCl образуется смесь, состоящая из большого кол-ва **VIIa** и немного **VIIб**. Такая же смесь образуется в тех же условиях из **Ia** или **Iб**. При отщеплении CH_3OH под каталитич. влиянием к-т **VIIa** или **VIIб** переходят в **II**. Поскольку **I** и **VII** получены также из самидина, т. пл. 138—139°, [α] *D* +49°, авторы приписывают последнему ф-лу (**IX**). Л. Б.

65121. Выделение персикарина из *Oenanthe stolonifera* DC. Тацута, Отии (セリ (Oenanthe stolonifera DC) よりペルシカリンの抽出について. 立田晴雄, 落井靖子), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 9, 941—942 (япон.)

2 *кг* *Oenanthe stolonifera* DC экстрагируют 4 *л* CH_3OH. Экстракт упаривают до 200 *мл* и вновь экстрагируют эфиром. К остатку добавляют 2 *л* CH_3OH и фильтруют. Фильтрат упаривают до 50 *мл*, через неделю получают 0,63 *г* персикарина.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 9634. Koji Nakanishi

65122. Развитие химии красящих веществ ряда порфина за последние годы. Цейле (Neuere Entwicklungen in der Chemie der Porphin-Farbstoffe. Zeile K.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 6, 193—201 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 42 назв. В. Ш.

65123. Образование 6-фурфуриламинопурина из продуктов распада дезоксирибонуклеиновой кислоты. Холл, Ропп (Formation of 6-furfurylaminopurine

ХИМ

from DNA breakdown products. Hall Ross H., Ropp R. S. de), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6400 (англ.)

С целью определения 6-фурфуриламинопурина (I) как такового в продажной дезоксирибонуклеиновой к-те (II) р-р 7,4 ммоля аденина (III) и 7,4 ммоля 2-дезокси-D-рибозы (IV) в 50 *мл* 0,148 *М* фосфатного буфера (pH 4,0) нагревают в автоклаве при 1,05 *ат* 30 мин. Добавляют 2,4 *г* $Ba(C_2H_3O_2)_2$ и фильтрат разделяют на колонке, содержащей 100 *г* целлюлозы со смесью воды *н*-бутанол и 1% NH_3. Биологич. активную фракцию пропускают через колонку с формиатом. Удаляют III 0,01 *М* р-ром формиата (pH 8,0), выделяют I 0,01 *М* р-ром HCOOH, выход 0,54%, т. пл. 266—267°. Р-ры дезоксиаденозина или фурфурилового спирта и III после такой же обработки делаются биологически активными, последний р-р содержит 2% I. Установлено, что I образуется взаимодействием III и IV, полученных при обработке II в автоклаве. Ю. Р.

65124. **Новые синтезы пиримидиновых нуклеозидов.** Ралф, Шоу (A new synthesis of some pyrimidine nucleosides. Ralph R. K., Shaw G.), Chemistry and Industry, 1955, № 38, 1185 (англ.)

При взаимодействии α-циан-β-этокси-N-этоксикарбонилакриламида $C_2H_5OCH{=}C(CN){-}CO{-}NH{-}COOC_2H_5$ с 1-аминопроизводными моноз в воде или спирте легко образуются 5-циан-1-глюкозил-урацилы $R - N - CH = C(CN) - CO - NH - CO$ (R = D-рибопиранозил, D-ксилопиранозил, D-глюкопиранозил и D-галактопиранозил). Промежуточным продуктом р-ции является в-во $R - NH - CH = C(CN) - CO - NH - COOC_2H_5$, легко циклизующееся при действии щелочи. 5-циан-1-D-рибопиранозилурацил, выход 40%, т. пл. 231°, $[\alpha]^{20} D$ —22,85° (*c* 7,26; вода); $\lambda_{макс}$ (в воде) 274, <215 *мμ* (ε 6270, 5500). При окислении (20°, 24 часа) расходуется 2,1 моля $NaJO_4$, образуется 1 моль HCOOH. Ср. РЖХим, 1956,35905. И. Л.

65125. **Исследование глютинона. Сообщение 3. Исследование некоторых производных глютинона с помощью ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии.** Шапон (Contribution à l'étude de la glutinone (3e mémoire). Etude en spectrographie ultraviolette et infrarouge de certains dérivés de la glutinone. Chapon Marie-Sylvette), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11-12, 1630—1632 (франц.)

В УФ-спектрах глютинола, ацетата глютинола и глютинена не обнаружено селективного поглощения в области >211 *мμ*, тогда как ацетат диенола имеет полосу поглощения 239 *мμ* (ε 22200) и 232 *мμ*, что может характеризовать сопряженную систему типа I. Получены также ИК-спектры этих соединений и тараксерола. Установлено, что синтетич. тараксерол идентичен натуральному, его спектр отличается от спектра глютинола. ИК-спектры глютинола и глютинена характеризуются интенсивной полосой 825 $см^{-1}$ и менее резко выраженной при 722 $см^{-1}$. В спектре ацетата диенола наблюдается слабая полоса 1600 $см^{-1}$, которая может относиться к сопряженной системе кратных связей. Последнее согласуется с УФ-спектром и предложенным строением. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 39677. Ю. Е.

65126 Д. **Исследование производных сахаров с жирными кислотами и родственных соединений.** Калбаг (A study of the fatty acid derivatives of sugars and related compounds. Kalbag, Shrinath Sheshgiri. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2157—2158 (англ.)

65127 Д. **I. Получение производных бицикло-(4,1,0)-гептана из эукарвона. II. Синтез некоторых хлорированных циклогексанонов.** Берк (I. Formation of bicyclo (4.1.0) heptane derivatives from eucarvone. II. Synthesis of some chlorinated cyclohexanones. Burke Howard Joseph, Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 697 (англ.)

65128 Д. **Синтез некоторых циклических ацеталей и кеталей генинов сердечных глюкозидов и других соединений.** Питерсен (The synthesis of some cyclic acetals and ketals of cardiac glycosidal genins and other compounds. Petersen Robert Virgil. Doct. diss., Univ. Minnesota, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1734—1735 (англ.)

См. также: Углеводы 66349, 66788. Терпены 64863, 64864; 18745Бх. Стероиды 64800, 66412; 19012Бх. Алкалоиды 66341, 66402; 19028Бх, 19029Бх. Витамины 64306; 18764Бх. Антибиотики 64931, 19113Бх, 19114Бх. Аминокислоты и белки 64304, 64694, 67046, 67227; 18794Бх, 18823Бх. Др. природн. в-ва 65594, 66753, 66754; 19135Бх, 19218Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

65129. **Конференция по макромолекулярной химии.** Урбанский (Sympozjum Chemii Makromolekularnej. Urbański T.), Przem. chem., 1956, **12**, № 3, 136—138 (польск.)

65130. **Цилиндрически симметричные функции распределения и их применение к исследованию строения целлюлозы.** Норман (Cylindrically symmetrical distribution functions and their application in the structure investigation of cellulose. Norman N.), Acta crystallogr., 1954, **7**, Part 5, 462—463 (англ.)

65131. **О спиральной форме цепей изотактических кристаллических полимеров.** Коррадини, Паскуон (Sulla forma geometrica delle catene spiralizzate dei polimeri isotattici cristallini. Corradini Paolo, Pasquon Italo), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natura 1955, (1956), **19**, № 6, 453—459 (итал.)

Приведены результаты рентгенографич. исследований структуры кристаллич. изотактических полимеров. Подробно изложен метод анализа. Показано, что все молекулярные цепочки в кристалле имеют спиральную конфигурацию. Произведен расчет внутренних координат и углов такой спирали и выяснена зависимость ее периода от валентных углов. Рассчитаны деформации, посредством которых идеальная пространственная модель может быть преобразована в реальную конфигурацию, отвечающую экспериментальному распределению интенсивности рентгеновского рассеяния. Этот процесс преобразования и последующее сравнение с опытом иллюстрируются на примере поли-4-метилпентена. С. Ф.

65132. **Определение ненасыщенности в полиэтилене при помощи ИК-спектроскопии.** Формигони (Determinazione della insaturazione del polietilene medi-

ante spettroscopia I. R. Formigoni Napoleone), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 854—861 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описан колич. метод раздельного определения различных типов двойной связи в полиэтилене при помощи ИК-спектроскопии. Р. М.

65133. Теплоты разбавления растворов полистирола. Амая, Фудзисиро (Heats of dilution of polystyrene solutions. I. Amaya Kazuo, Fujishiro Ryoichi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 2, 270—275 (англ.)

Описан калориметр с термистором сопротивлением 400 *ком*. Определены теплоты разбавления 3 р-ров полистирола в толуоле, этилбензоле и хлороформе. Применяя ур-ние ван-Лаара для теплоты смешения $H_m = \alpha v_0 v_r / (v_0 + v_r)$ (α — параметр, v_0 и v_r — объемы р-рителя и полимера) к процессу разбавления, автор получил ур-ние для теплоты разбавления вида: $\Delta H_0 = \alpha v_r (V_r - V'_r)$, где V_r и V'_r — объемные доли полимера в р-ре до и после разбавления. Зависимость ΔH_0 от V_r в области конц-ий 0,2—0,05 объемных долей дается прямой линией, из которой вычислено значение α. Термодинамич. параметр μ найден по ур-нию $\mu = \bar{v}\alpha / RT$, где $\bar{v}$ — парц. мол. объем р-рителя. Для р-ров в толуоле и хлороформе μ имеет большое отрицательное значение; для р-ра в этилбензоле $\mu = 0$. Значение α, определенные из опытов по теплотам разбавления этилбензола (как мономерной единицы полистирола) толуолом, больше соответствующих значений для системы полистирол — толуол, что противоречит ожидаемому, исходя из наличия контактов между сегментами полимерной цепи в р-ре. Полученные значения авторы объясняют аномалиями изменения объема и других свойств при смешении. Ю. Л.

65134. Теплоты смешения и энергия кохезии полистирола и поливинилацетата. Оя (ポリスチロール，及びポリ酢酸ビニルの溶解熱と凝集エネルギー. 相宅省吾), 京都工藝織維大學織維學部學術報告，Кёто когэй сэньи дайгаку. Сэньи гакубу гакудзюцу хококу, Bull. Fac. Text. Fibers. Kyoto Univ. Industr. Arts and Text. Fibers., 1955, **1**, № 2, 83—89 (япон.; рез. англ.)

Определены теплоты смешения полистирола с 4 различными р-рителями и поливинилацетата с 15 р-рителями. На основе полученных данных вычислена плотность энергии кохезии полистирола и поливинилацетата, равная соответственно 74,4 и 77,6 *кал/мл*. Теплота смешения поливинилацетата зависит от мол. веса и условий полимеризации, но эти различия не одинаковы для различных р-рителей. Ю. Л.

65135. Сополимеры N-винилпирролидона и их активность на поверхности раздела. Брейтенбах, Эдельхаузер (Copolymere des N-Vinylpyrrolidons und ihre Grenzflächenaktivität. Breitenbach Johann Wolfgang, Edelhauser Helmut), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 242—249 (нем.; рез. англ., итал., франц.)

Из сополимеров стирола и N-винилпирролидона (I) наибольшей поверхностной активностью (на границе H_2O — C_6H_6) обладает сополимер, имеющий молярное отношение 1 : 3. Он обусловливает эмульгацию H_2O и C_6H_6. Сополимеры I и хлористого винила характеризуются зависимостью поверхностного натяжения на границе с C_6H_6 от времени. Р. М.

65136. О гистерезисных явлениях в растворах полимеров. Меерсон С. И., Гримм Е. Г., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 199—207

Исследованы случаи нарушения равновесия в р-рах полимеров, состоящих из 3 компонентов: полимер, р-ритель и нер-ритель. Р-ры готовились двумя способами: 1) растворением полимера в смеси р-рителя и нер-рителя и 2) растворением полимера в р-рителе с последующим добавлением нер-рителя. Изучены р-ры диацетилцеллюлозы (I), динитроцеллюлозы (II), сополимер акрилонитрила с винилиденхлоридом (III), каучука и полистирола. Измерения вязкости (В) р-ров показали, что для полярных полимеров (р-ритель — ацетон, нер-ритель — бензол) В р-ров, полученных по способу 1, η_1, больше В р-ра, полученного по способу 2, η_2. При добавлении в качестве нер-рителя воды $\eta_1 < \eta_2$. С увеличением содержания бензола в р-рах I и III В возрастает и увеличивается различие в В р-ров, полученных разными способами, т. е. возрастает гистерезис В. Добавление воды, снижая В, также приводит к возрастанию гистерезиса. На В р-ров исследованных неполярных полимеров способ приготовления р-ра не влияет. Гистерезис В появляется, начиная с конц-ии р-ра порядка 1%, и далее заметно увеличивается с конц-ией. Различный характер изменения В связывается с различной агрегированностью молекул и различной структурой агрегатов. Все исследованные р-ры полярных полимеров имеют большой температурный коэфф. вязкости τ; τ р-ров, полученных по способу 1, с ростом содержания нер-рителя возрастает значительно быстрее, чем для р-ров, полученных по способу 2. Возрастание гистерезиса пропорционально τ, что указывает на рост агрегированности в р-рах. Исследование фракций I, II и III, отличающихся по удельной В примерно в 2 раза, показало, что в эквиконц. р-рах гистерезис наблюдается только для высокомолекулярных фракций. Отсутствие обратимости свойств указывает на то, что один из р-ров является менее устойчивым. Определение «порога коагуляции» по изменению мутности р-ра при добавлении нер-рителя показало, что для III р-ры, полученные по способу 2, являются более устойчивыми. Такой же вывод следует из измерений осмотич. давлений р-ров, полученных различными путями. Р-ры I, полученные способом 1, являются более устойчивыми, что следует из определений теплот коагуляции. Большая устойчивость указывает на меньшую агрегированность молекул в р-ре. Исследован также гистерезис растворимости, заключающийся в том, что при прибавлении к р-ру полимера нер-рителя отсутствует разделение р-ра на две фазы, тогда как растворение полимера в смеси р-ритель — нер-ритель того же состава не имеет места. Авторы считают, что все факторы, способствующие росту агрегации, будут приводить к появлению гистерезисных явлений. Ю. Л.

65137. Влияние метанола на вязкость и светорассеяние растворов декстрана. Грехэм, Патри, Джэкман (Influence of methanol on viscosity and light scattering properties of dextran solutions. Graham W. Donald, Patry Odette, Jackman E. Helen), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 4, 445—450 (англ.)

При определении вязкости фракций декстрана, полученных осаждением метанолом (I), всегда возможно присутствие небольших кол-в I в р-ре, что искажает результаты измерений. Исследовано влияние добавок I к водн. р-рам декстрана (мол. веса 265 000, 155 000 и 72 000) на мол. вес, определяемый из светорассеяния и вязкость в предположении, что р-рителем является только вода. Присутствие в исходном р-ре до 16% I по объему не влияет на найденный таким образом кажущийся мол. вес, определенный по светорассеянию. Однако при 44 об. % значение мол. веса снижается с 72 000, измеренных в воде, до 64 000. Значения кажущейся характеристич. вязкости заметно повышаются с увеличением содержания метанола. Авторы делают вывод, что присутствие даже небольших кол-в I (порядка 2%) может привести к большим ошибкам в значениях мол. весов, определенных по вязкости. Ю. Л.

XUM

65138. Вискозиметрические постоянные поливинилхлорида в циклогексаноне. Менчик (Viskosimetrické konstanty pro polyvinylchlorid v cyklohexanonu. Menčik Zdeněk), Chem. listy, 1955, 49, № 11, 1598—1605 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 3, 517—525

Определен мол. вес узких фракций поливинилхлорида осмометрич. методом в р-рах тетрагидрофурана и вискозиметрич. методом в циклогексаноне. Установлено соотношение между мол. весом и характеристич. вязкостью $[\eta] = 2{,}04 \cdot 10^{-3} M^{0{,}56}$. На основании осмометрич. измерений в тетрагидрофуране при 25° найдена величина 0,23—0,27 для константы Хаггинса, которая существенно отличается от величин, данных в литературе. При употреблении не вполне полупроницаемых мембран найдены более высокие значения для мол. весов, что в свою очередь ведет к высшим значениям степени в ур-нии для характеристич. вязкости. Значения для этой степени, приведенные в литературе, равны в большинстве случаев $> 0{,}7$, что, вероятно, связано с несовершенством мембран, употребляемых для осмометрич. измерений. Д. Т.

65139. Вискозиметрия полиамидов. Рыбникарж (Viskosimetrie polyamidů. Rybnikář František), Chem. listy, 1955, 49, № 10, 1442—1447 (чеш.)

Описан метод фракционирования полиамидов, растворенных в смеси бензол-крезол, путем осаждения бензином. Этим методом достигается хорошее разделение образцов между обеими жидкими фазами в течение 4—8 час. и хорошее разделение на узкие фракции. На различных образцах фракционированных и нефракционированных полиамидов проверена пригодность ур-ния Хаггинса (Huggins M. L., Industr. Eng Chem., 1943, 35, 980) и определена константа $k = 0{,}335$ для трикрезола при 30° вплоть до $[\eta] = 10$. Для характеристики отдельных фракций полиамидов автор предлагает пользоваться только характеристической вязкостью, определенной для полиамида в трикрезоле при помощи уравнения $[\eta] = (\sqrt{1+1{,}34\eta_{уд}}-1)/0{,}67\ c$, вместо применяемой до сих пор обычно степени полимеризации. Степень полимеризации является только кратным характеристич. вязкости и различается в зависимости от того, какое ур-ние использовать для его определения, вплоть до нескольких десятков процентов. Д. Т.

65140. Неньютоновская вязкость разбавленных растворов высокополимеров. I. Аппаратура для определения зависимости вязкости от скорости сдвига в широком интервале значений скоростей сдвига и измерения на растворах полистирола в толуоле. Куроива (Non-newtonian viscosity of dilute high polymer solutions. I. Apparatus for determining shear dependence of viscosity over a wide range of shear rates and measurements on polystyrene solution in toluene. Kuroiwa Toshiaki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 1, 164—169 (англ.)

Сконструирована аппаратура, позволяющая проводить определения сдвиговой зависимости вязкости до скоростей сдвига порядка 30 *см*$^{-1}$; для этой цели применен горизонтальный вискозиметр; постоянство давления поддерживалось маностатной системой в пределах 0,005 *см* водяного столба. Поскольку скорость сдвига выражается ур-нием $q = 4Q / \pi R^3 t\ (1 - {}^1/_4\, t \times d\,(Pt)\,/\,dP)$ (Hotta T., Reports of Laboratory of high Polymer, Research, Nagoya Univ., 1951, 22, № 3), где R — радиус капилляра, P — давление, Q — объем, относительная вязкость выражается как $\eta_r = t\,/\,t_0 \times (1 - {}^1/_4 t \times d\,(Pt)\,/\,dP)^{-1}$ (t и t_0 — времена истечения р-ра и р-рителя). Времена истечения определялись для различных направлений течения р-ра в вискозиметре. Зависимость η_r от q может быть вычислена, если экспериментально установлена зависимость Pt от P. Проведены измерения вязкости разб. р-ров полистирола в толуоле (конц-ия 0,2—0,02 *г* на 100 *мл*). Зависимость Pt от P для р-ров различной конц-ии характеризуется наличием горизонтального участка при низких значениях P, указывая, что сдвиговая зависимость вязкости исчезает при малых скоростях сдвига. На основании полученных данных вычислены для разных P величины q и η_r. Зависимость $\eta_{уд}\,/\,c$ от c при постоянных q описывается ур-нием Хаггинса $\eta_{уд}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c$. Величина характеристич. вязкости при данной скорости сдвига хорошо описывается теоретич. ур-нием $[\eta]_q = [\eta_0]\ (1 - aq^2 + bq^4 - cq^6 + \ldots)$ (Kuhn W., Kuhn H., J. Polymer Sci., 1950, 5, 519). Зависимость константы k' от q мала. Наблюдаемая обычно сильная зависимость k' от q при определениях вязкости в вискозиметре Оствальда объясняется автором тем, что в указанном вискозиметре измерения проводятся не при постоянной скорости сдвига, а при постоянном напряжении сдвига. Ю. Л.

65141. Элементы тонкой структуры природных целлюлозных волокон в сильно разбавленных растворах. Дольмеч (Elemente der Feinstruktur natürlicher Zellulosefasern in hochverdünnten Lösungen. Dolmetsch H.), Kolloid-Z., 1956, 145, № 3, 141—151 (нем.)

При растворении природных целлюлозных волокон они распадаются на фибриллы толщиной 0,2—0,3 μ. На фибриллах обнаруживаются периодически расположенные зоны, менее устойчивые к действию р-рителя. В ходе растворения в этих местах структура изменяется настолько, что уже не видна в микроскоп, хотя механич. связь отдельных частей фибриллы сохраняется. По месту рыхлых зон идут р-ции деградации, разрывающие фибриллы на фрагменты, длина которых определяет вязкость р-ров. При фракционированном осаждении нитроцеллюлозы эти отрезки фибрилл сортируются по длине. Отдельные отрезки не изменяются при переходе в сильно разб. р-р и распадаются лишь под действием агрессивных агентов. Электрономикроскопич. снимки подтверждают и дополняют результаты микроскопич. исследования. И. С.

65142. Некоторые особенности электронографического исследования высокомолекулярных соединений. Зайдес А. Л., Стоянова И. Г., Докл. АН СССР, 1956, 107, № 5, 711—714

При малом числе упорядоченных областей в полимере соответствующие им кристаллич. интерференционные максимумы часто маскируются диффузным фоном за счет рассеяния от неупорядоченных областей. Повышение ускоряющего напряжения при электронографич. исследовании способствует снижению диффузного фона и позволяет исследовать более толстые пленки, имеющие достаточно большое число рассеивающих центров. Изучение углового распределения электронов, прошедших через пленки кварца различной толщины, показало уменьшение диффузного фона в 3—4 раза при повышении ускоряющего напряжения от 45 до 80 *кв*; снижение величины диффузного фона сопровождается изменением в соотношении интенсивностей диффузного фона и интерференционных максимумов, что показано на примере коллагена. Полученные данные указывают, что аморфную картину можно легко получить даже при наличии в объекте микрокристаллич. областей; поэтому необходимо подбирать величины ускоряющего напряжения, ширины пучка, толщины пленки и интенсивности облучения. Проверка этих положений на пленках гидратцеллюлозы показала возможность в зависимости от условий съемки получить кристаллические или аморфные картины на электронограммах. Совпадение результатов, полученных

методами электронографич. и рентгеновского исследований, показало, что кристаллич. интерференции относятся к самой гидратцеллюлозе, а не к примесям, как утверждалось ранее (РЖХим, 1956, 4028). Поэтому получение аморфной картины не всегда может служить доказательством аморфного строения в-ва. Ю. Л.

65143. Спиральное закручивание в сферолитах полиэтилена. Пуэн (Enroulement hélicoïdal dans les sphérolithes de polyéthylène. Point J. J.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1955, **41**, № 9, 982—990 (франц.)

Обсуждаются результаты оптич. и рентгенографич. исследований полиэтилена, указывающие на спиральный характер структуры сферолитов полиэтилена. Рентгенограмма периферич. участков сферолита полиэтилена, полученного кристаллизацией расплава в тонком слое, при нормальном падении пучка на плоскость препарата, показывает, что диффракционная дуга (200) является экваториальной и что, следовательно, плоскость кристаллов (100) параллельна оси волокна. Если ось волокна образует угол в 72° с первичным пучком, то наблюдается одна полюсная дуга; поэтому плоскость (010) всех кристаллов направлена вдоль оси волокна. Оптич. исследование между скрещенными николями показало, что в узких полосах погасания параметр *c* периодически расположен нормально по отношению к плоскости препарата, тогда как в широких отрицательных полосах параметр *c* нормален к оси волокна и является наклонным к плоскости препарата. Все возможные наклонные позиции осуществляются с одинаковой частотой. Вращение плоскости препарата вокруг горизонтальной оси, расположенной под углом 45° к плоскости колебания николей, приводит к трансляции совокупности точек погасания вдоль диаметра сферолита параллельно оси вращения, причем направление трансляции обусловливается направлением спирального закручивания (правого или левого) данного сферолита. О. И.

65144. Определение кристалличности в полиэтилене с помощью рентгеновского диффрактометра. Аггарвал, Тилли (Determination of crystallinity in polyethylene by X-ray diffractometer. Aggarwal S. L., Tilley G. P.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 87, 17—26 (англ.; рез. нем., франц.)

Для определения процента кристалличности полиэтилена использовался Г.—М.-счетчик, регистрировавший интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных под различными углами. Были применены 4 метода регистрации: 1) запись при помощи потенциометра; 2) время накопления 3200 импульсов при скорости регистрации 150 имп/сек в интервале $2\theta = 14{,}36°$ и $2\theta = 27{,}0°$; 3) метод непрерывного подсчета по областям углов $2\theta = 14{,}36—19{,}50°$, 19,5—23,65° и 23,65—26,0° при скорости изменения угла $2\theta = 1/4°$ в мин.; 4) интенсивность рассеяния аморфными областями спектра (Krimm S., Tobolsky A. V., J. Polymer Sci., 1951, **7**, 57, Textile Research J., 1951, **21**, 805; РЖХим, 1954, 14355). Рассеяние аморфных областей от плоскости (110) имеет максимум $2\theta = 19{,}5°$, а для плоскости (200) кристаллич. областей максимум $2\theta = 23{,}65°$. Наилучшее совпадение дают результаты, полученные 2 и 3 способами. Точность определения степени кристалличности $\pm$ 1%. Для ряда исследованных образцов полиэтилена степень кристалличности составляет 65—71% и не меняется, если образец был предварительно нагрет выше 20° (вплоть до 102°) и вновь охлажден. Е. П.

65145. Электронномикроскопическое наблюдение ороговения структур из целлюлозных волокон. Ййме, Хунгер (Verhornungserscheinungen an Cellulosefaserstrukturen in elektronenoptischer Sicht. Jayme Georg, Hunger Günther), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 1, 8—23 (нем.)

При высушивании целлюлозы необратимо уменьшается ее влагоемкость — этот процесс назван ранее «ороговением» (Jayme G., Svensk Papperstidn., 1947, **50**, 117). Электронномикроскопич. методом с применением полистирольных реплик показано, что при ороговении мельчайшие структурные элементы целлюлозы — микрофибриллы — объединяются в более крупные образования. Первоначально имеющиеся в клетке микрофибриллы покрыты слоем гемицеллюлоз, который препятствует ороговению. При сульфитной или сульфатной обработке или при белении целлюлозы инкрустирующие в-ва удаляются и возможно образование водородных мостиков между микрофибриллами. Большая устойчивость сульфатной целлюлозы сравнительно с сульфитной при размоле объясняется более высокой т-рой обработки, более полным удалением лигнина и гемицеллюлоз, что способствует ороговению. На микрофотографиях видна значительно большая степень ороговения размолотой сульфитной целлюлозы, чем сульфатной. И. С.

65146. Температуры плавления сополиамидов 66/6. Сённерскуг (The melting temperatures of 66/6 copolyamides. Sönnerskog Sven), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 1, 113—117 (англ.)

Синтезирован ряд сополиамидов 66/6 методом гидролитич. поликонденсации и описан метод очистки полученных сополимеров. Т-ры плавления изотропных образцов сополиамидов определены путем непосредственного наблюдения процесса плавления. Показано, что с увеличением в полиамиде 6 структурных единиц 66 т-ра плавления понижается, достигая минимума 159° при мол. доле единиц 6—0,77. Понижение т-ры плавления автор связывает с различиями в структуре цепей полиамидов 66 и 6, найденных Банном (РЖХим, 1956, 13090), которые приводят к невозможности образования изоморфной структуры. При дальнейшем повышении содержания структурных единиц 66 наблюдается возрастание т-р плавления до предела 264°, отвечающего чистому полиамиду 66. Обсуждены факторы, влияющие на различия т-р плавления, определяемых разными методами. Приведены данные по вязкости 1%-ных р-ров сополиамидов в муравьиной к-те. Ю. Л.

65147. Изучение холодной вытяжки высокополимеров. (Часть I). Квазистатическая вытяжка поликапрамида. I. Температурные зависимости, температуры размягчения и точки перехода второго рода. Юмото (Studies on the cold-drawing of high polymers. (Part I.) The quasi-static drawing of polycapramide. I. The temperature dependencies, the softening temperature and the second-order transition point. Yumoto Hirosuke), Bull. Chem. Soc., Japan, 1956, **29**, № 1, 45—51 (англ.)

Исследована холодная вытяжка волокон поликапрамида при квазистатич. деформации, т. е. при малой скорости вытяжки и постоянной влажности. Описана аппаратура, позволяющая определять зависимость удлинения от напряжения в среде с различной влажностью и приведены соответствующие кривые для нулевой влажности при т-рах от комнатных до 200°. Кривая растяжения состоит из трех участков: до значения удлинения α_1 напряжение возрастает до значения $W + \Delta W$; далее, до удлинения α_2 напряжение падает до W и затем снова возрастает. За стационарное напряжение принято напряжение W; напряжение ΔW идет, по мнению автора, на образование шейки в интервале деформаций от α_1 до α_2. Температурные зависимости W, $\alpha_1 - \alpha_2$, ΔW и разрывных напряжений и удлинений показывают наличие сингулярных точек — резко выраженной точки при 70—80° и более слабой при 170—180°. Т-ра 170—180° рассматривается как т-ра

ХИМ

статич. размягчения. Это объяснение следует из опытов по изучению сокращения растянутых волокон. Размягчение приписано макроброуновскому движению в аморфных областях. Т-ра размягчения близка к оптимальной т-ре кристаллизации. Переход при 70—80° относится к переходам 2 рода и связывается с микроброуновским движением в областях меньшей упорядоченности. В области т-р 100—150°, где наблюдаются изменения кристаллич. структуры поликапрамида (Brill R., Z. Phys. Chem., 1943, **B53**, 61; Kanamaru K., Uematsu I., Fukuta K., J. Soc. Polymer Sci. Japan, 1950, **7**, 4), на исследованных зависимостях не найдено сингулярных точек. Ю. Л.

65148. Влияние дисперсных наполнителей на релаксационные свойства резин. Бартенев Г. М., Вишницкая Л. А., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 135—144

Релаксация напряжений в наполненных резинах состоит из трех процессов: релаксации цепей, релаксации, связанной с отрывом цепей каучука от частиц наполнителя и перегруппировкой частиц наполнителя (релаксация наполнителя), и хим. релаксации. Исследована длительная релаксация напряжения для резин из каучука СКС-30 с различными кол-вами активного наполнителя — канальной сажи и неактивного наполнителя — мела при деформации 100%. Показано, что кривые кратковременной релаксации напряжения дают кажущийся выход на линейный участок; кривые длительной релаксации (двухмесячной) дают четкие линейные участки. Линейные участки кривых релаксации резин с неактивным наполнителем связаны с протеканием процессов хим. релаксации; процесс обычно наблюдаемой релаксации связан с установлением равновесия по отношению к цепям и наполнителю, что следует из того, что равновесный модуль, определенный экстраполяцией на ось напряжения линейного участка, не зависит от содержания наполнителя. Следовательно, время релаксации цепей и неактивного наполнителя одного порядка и намного меньше времени хим. релаксации, что позволяет в этом случае отделить процессы релаксации цепей и наполнителя от хим. релаксации. Линейные участки кривых релаксации резин с активным наполнителем связаны, кроме процесса хим. релаксации, также и с разрушением связей каучука с частицами сажи, так как равновесный модуль, определенный аналогично, зависит от содержания наполнителя. Это показывает, что обычно наблюдаемый процесс релаксации для таких резин связан только с установлением равновесия по отношению к цепям и что время релаксации наполнителя сопоставимо с временем химич. релаксации. В этом случае возможно разделение процесса релаксации цепей и процессов релаксации наполнителя и хим. релаксации, идущих одновременно. Увеличение кол-ва сажи замедляет процессы хим. релаксации; при наполнении выше 100 в. ч. релаксация напряжений объясняется главным образом релаксацией наполнителя. Ю. Л.

65149. Временное двойное лучепреломление макромолекулярных веществ. Дворжак, Майер (Dočasný dvojlom makromolekulárních látek. Dvořák Jan, Majer Josef), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1274—1282 (чеш.)

Исследовано двойное лучепреломление ряда блочных полимеров и сополимеров с большим модулем упругости. Константы оптич. чувствительности определены в нагрузном устройстве при помощи двух скрещенных поляроидов и двух четвертьволновых пластинок. Внешняя сила всегда имела характер давления. Самую большую оптич. чувствительность имеют полимеры, в элементарной единице которых имеется ароматич. кольцо. С ростом мол. веса полимера оптич. чувствительность понижается. На оптич. чувствительность полимеров оказывают влияние оптич. параметры, а пространственные разветвления только на текучесть материала. На результирующее временное двойное преломление влияют всякие составные части сополимера. Также при относительно высоких модулях упругости числовое значение силового двойного преломления понижается влиянием двойного преломления, вызванного ориентацией частиц. L. Matoušek.

65150. Изменение фотоэластического поведения с температурой для некоторых полимеров. Кавата (Variation of photoelastic behavior with temperature for some polymers. Kawata Kozo), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 92, 359—364 (англ.; рез. нем.; франц.)

Для сополимера стирола с дивинилбензолом (I) и полимера диаллилфталата (II) исследованы фотоэластич. свойства при 20—190° при постоянных напряжениях с использованием поляризованного по кругу света. Для каждой т-ры по порядку полос были определены значения $\Delta n / \sigma$ (Δn — двулучепреломление; σ — напряжение). Максим. удлинения в эластич. состоянии не превышали 20%. Для I в стеклообразном состоянии наблюдается оптич. ползучесть, заметно увеличивающаяся в области т-р перехода. В каучукоподобном состоянии Δn достигало предельной величины и ползучести не наблюдалось. Оптич. ползучесть II ниже т-ры перехода незначительна. Т-ра перехода I, определенная из зависимостей $(\Delta n / \sigma)(T / 293)$ от т-ры, совпадает с т-рой, определяемой из температурной зависимости модуля. Для I в области низких т-р фотоэластич. константа положительна; выше 85° она изменяет знак и резко падает с ростом т-ры. При высоких т-рах обратная величина константы пропорциональна абс. т-ре. Фотоэластич. поведение выше т-ры перехода согласуется со статистич. теорией для идеального каучука; постоянство в этой области отношения $\sigma / \Delta n T$ указывает на то, что здесь имеет место энтропийная эластичность. Для I степень сшитости не влияет на $\Delta n / \sigma$ при низких т-рах, но при высоких т-рах $\Delta n / \sigma$ линейно уменьшается с увеличением степени сшитости. Экстраполяция $\Delta n / \sigma$ при 130° к нулевому содержанию дивинилбензола позволяет вычислить анизотропию эквивалентной статистич. связи, $\alpha_1 - \alpha_2$, в согласии со значениями, найденными для чистого полистирола. Для II область перехода по температурной зависимости фотоэластич. свойств выявляется не столь заметно, как для I, и отсутствует пропорциональность между $\Delta n / \sigma$ и т-рой до т-р 190°, что, очевидно, связано с большей степенью сшитости по сравнению с I. Ю. Л.

65151. Исследование вязкости расплава полиамидов. Кохомская Т. Н., Пакшвер А. Б., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 188—192

Исследована температурная зависимость вязкости расплава полиамидных смол, полученных на основе ε-капролактама и гексаметиленадипамида и их сополимеров в интервале 235—285°. В области небольших мол. весов температурная зависимость вязкости подчиняется ур-нию: $\eta = A \exp(E / RT)$. Энергия активации E при равных мол. весах больше для смолы, полученной на основе гексаметиленадипамида. Зависимость вязкости расплава от мол. веса подчиняется ур-нию: $\ln \eta = A + cM^{1/2}$. Ю. Л.

65152. Зависимость между вязкостью и содержанием растворителя в фенолформальдегидных реакционных смесях. Голдблум (Some derived relations between viscosity and percentage of solvent in phenolformaldehyde reaction mixtures. Goldblum K. B.), J. Appl. Chem., 1954, **4**, Part 1, 19—21 (англ.)

На примере конденсации фенола с формальдегидом в эквимолекулярных соотношениях в присутствии оснований показано, что текучесть р-ров продуктов р-ции

по ходу конденсации в зависимости от кол-ва примененного в качестве р-рителя спирта выражается семейством прямых; наклон их изменяется также по прямой в зависимости от времени р-ции. Л. П.

65153. Теплоты смачивания вискозного шелка. Пак Я. В., Усманов Х. У., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 233—236

Определены интегральные и дифференциальные теплоты смачивания различно обработанных образцов вискозного шелка. На основании уменьшения теплот смачивания образцов, обработанных в глицерине при 250°, и вискозного шелка, полученного осаждением в щел. ванну, сделан вывод об их большей плотности упаковки по сравнению с необработанным исходным шелком. Ю. Л.

65154. Совместные полимеры винилтолуолсульфоновой и стиролсульфоновой кислот 1. Вязкостные свойства и ионный характер в растворах соляной кислоты. Мок, Маршалл (Vinyltoluene-styrene copolymer sulfonic acid. I. Viscous properties and ionic character in hydrochloric acid solutions. Mock Richard A., Marshall Charles A.), J. Polymer Sci., 1954, **13**, № 69, 263—277 (англ.)

Изучена зависимость вязкости и степени диссоциации полисульфокислоты, полученной путем сульфирования (1 : 1) винилтолуолстиролового сополимера (**I**) от конц-ии в водн. р-рах при добавлении HCl. Показано, что степень диссоциации **I**, вычисленная на основании измерений pH р-ра в предположении полной диссоциации HCl, не зависит от содержания HCl вплоть до ее конц-ии $3\cdot10^{-3}$ н. Приведенная вязкость η_{sp}/c р-ра **I** в воде резко возрастает при уменьшении конц-ии c, хорошо удовлетворяя предложенной Фуоссом ф-ле $\eta_{sp}/c = A/1 + B\sqrt{c}$, где A и B — эмпирич. константы. При добавлении HCl в указанной зависимости наблюдается максимум при конц-ии **I** c_m, зависящей от конц-ии HCl. При $c < c_m$ η_{sp}/c начинает падать с уменьшением c, так как противоионы нейтрализуют заряды полииона. В этой области **I** ведет себя как обычный незаряженный полимер: зависимость η_{sp}/c от c линейна (но «характеристич. вязкость» зависит от содержания HCl). Высота максимума пропорциональна pH р-рителя. При содержании HCl $> 3\cdot10^{-3}$ н. максимум исчезает. Е. С.

65155. Совместные полимеры винилтолуолсульфоновой и стиролсульфоновой кислот. II. Диссоциация на ионы в метанол-водных и HCl-водных растворах. Мок, Маршалл, Сликхаус (Vinyltoluene-styrene copolymer sulfonic acids. II. Ionic dissociation in methanol-water and HCl-water solutions. Mock Richard A., Marshall Charless A., Slykhouse Thomas E.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 6, 498—503 (англ.)

Определена эквивалентная электропроводность Λ р-ров поливинилтолуолсульфоновой (**I**), полистиролсульфоновой (**II**) к-т и совместного полимера винилтолуолсульфоновой и стиролсульфоновой к-т (**III**) при 25°; растворители CH_3OH — H_2O и HCl — H_2O. **I** и **III** были получены сульфированием соответствующих полимеров, а **II** — полимеризацией стиролсульфоновой к-ты. Найдено, что Λ исследованных поликислот не зависит ни от конц-ии полимера, ни от его мол. веса, ни от ионной силы р-ра; в интервале частот 20—10 000 *гц* величина Λ не зависит также и от частоты. При увеличении конц-ии CH_3OH в системе (уменьшение диэлектрич. постоянной) величина Λ монотонно уменьшается, но при очень высоких конц-иях CH_3OH (выше ~ 95%) снова несколько возрастает. Λ водн. р-ров Na-соли **II** изменяется при изменении конц-ии полимера, причем это изменение аналогично наблюдаемому в случае полиметакрилата Na и бромистого поли-4-винил-N-*н*-бутилпиридиния (Fuoss R. M., Strauss U. P., J. Polimer Sci., 1948, **3**, 246; Oth A., Daty P., J. Phys. Chem., 1952, **56**, 43). Принимая, что электропроводность поликислот определяется главным образом протонной электропроводностью, авторы рассчитали величину степени диссоциации α и показали, что α удовлетворительно согласуется со значениями, найденными из измерения pH р-ра. В водно-спиртовых р-рах величина α поликислот пропорциональна диэлектрич. постоянной растворителя при конц-иях CH_3OH 0—60% и 90—100%; при конц-иях CH_3OH 60—90% α практически не зависит от конц-ии CH_3OH. А. П.

65156. Скорость и эффективность инициирования в радикальной полимеризации. Бевингтон (The rates and efficiencies of initiation in radical polymerizations. Bevington John Cuthbert), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl. 3—10 (англ.; рез. нем., франц., итал.)

См. также РЖХим, 1955, 9345, 28707.

65157. Природа инициирования при виниловой полимеризации. Вайдхьянатхан, Чайтаньян, Сантхаппа (Nature of initiation in vinyl polymerisations. Vaidhyanathan V. S., Chaitanyan C., Santhappa M.), Current Sci., 1955, **24**, № 8, 256—257 (англ.)

Исследована полимеризация стирола (**I**) и винилацетата (**II**) в р-ре толуола при 75—100°; инициаторы — перекись бензоила (**III**), перекись метилэтилкетона (**IV**), ди-*трет*-бутилперекись (**V**) и *трет*-бутилгидроперекись (**VI**). Исходя из данных о влиянии конц-ии инициатора и мономера на мол. веса образующихся полимеров, высказано предположение о том, что в системах **I**—**III** и **I**—**IV** $k_iM \gg k_a$, в системе **II**—**III** $k_iM \ll k_a$, в системе **I**—**V** k_i и k_a — величины одного порядка (k_i и k_a — константы скоростей р-ций инициирования и первичной рекомбинации, M — конц-ия мономера). При полимеризации **I** в присутствии **V** и **VI** скорость полимеризации пропорциональна $B^{1/2}M$ (B — конц-ия инициатора). Отношение константы скорости р-ции передачи цепи через толуол к константе скорости роста цепи для **II** равна $2{,}7\cdot10^{-3}$ при 75°. А. П.

65158. Перекись водорода как инициатор полимеризации виниловых соединений в гомогенной системе. Часть II. Изучение передачи цепи. Нанди, Палит (Hydrogen peroxide as initiator in vinyl polymerization in homogeneous system. Part II. Chain transfer studies. Nandi Uma Sankar, Palit Santi R.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 18—33 (англ.; рез. итал., франц., нем.)

Исследована передача цепи при полимеризации метилметакрилата, инициированной H_2O_2 в толуоле, этилацетате, CCl_4, метилэтилкетоне и в массе. Константа передачи цепи через р-ритель C_s при инициированной полимеризации может определяться из графика зависимости $1/P$ от S/M только, когда скорость полимеризации пропорциональна $M^{3/2}$. В остальных случаях необходимо пользоваться зависимостью $(1/P - \delta^2/MV)$ от S/M (P — степень полимеризации, M и S — конц-ии мономера и р-рителя, V — скорость полимеризации, $\delta = K_0^{1/2}/K_p$, где K_0 и K_p — константы скорости обрыва и роста цепи. Из температурной зависимости C_M и C_I найдены для $E_M - E_p$ и $E_I - E_p$ значения 7,68 и 8,35 *ккал/моль* (E_M, E_J и E_p — энергии активации соответственно р-ций передачи цепи через мономер, через инициатор и р-ции роста цепи. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 22619. Р. М.

65159. О полимеризации винилхлорида. I. Кинетические характеристики блочной полимеризации. Да-

ХИМ

нуссо, Перуджини (Sulla polimerizzazione del cloruro di vinile. I. Caratteristiche cinetiche della polimerizzazione in blocco. D a n u s s o F., P e r u g i n i G.), Chimica e industria, 1953, **35**, № 12, 881—887 (итал.)

Полимеризация проводилась в запаянных ампулах, выход определялся гравиметрически после отгонки мономера, кинетика — дилатометрически. Исследовано влияние конц-ии инициатора и т-ры полимеризации на выход полимера, кинетика процесса с различными инициаторами (перекись бензоила и лаурила, азодиизобутиронитрил) при различных конц-иях и т-рах; выявлена зависимость мол. веса полимеров от конц-ии инициаторов и т-ры. И. Р.

65160. Высокотемпературная полимеризация метакриловых мономеров. Д а н у с с о (Polimerizzazione di monomeri metacrilici ad alta temperatura. D a n u s s o F e r d i n a n d o), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 134—139 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

При термич. полимеризации метилметакрилата выше 200° обычный механизм полимеризации заменяется бимолекулярной ступенчатой р-цией $M_m + M_n \rightleftarrows M_{m+n}$, приводящей к равновесному распределению низкомолекулярных полимеров. Энергия активации суммарной р-ции 25 *ккал/моль*. Выше 300° метилметакрилат подвергается пиролизу. Р. М.

65161. Кинетические исследования сеткообразования. II. Распределение по молекулярным весам и гелеобразование при «перекрестном» сеткообразовании. О и в а (架橋反應の動力學的研究.第2報《串刺し》反應による重合物の分子量分布およびゲル化機構について．大岩正芳），日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 5, 508—512 (япон.)

Математическое рассмотрение структуры продуктов цепной полимеризации для случая, когда высокополимерные цепи соединяются путем перекрещивания. Часть I см. РЖХим, 1956, 51002.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 22, 15367. T. Katsurai

65162. Полимеризация изобутена в системе галоидный алкил — этан, катализируемая хлористым алюминием. З л а м а л, А м б р о ж, А м б р о ж (Polymerace isobutenu v soustavě alkylhalogenid-ethan katalysovaná chloridem hlinitym. Z l a m a l Z d e n ě k, A m b r o ž J a r o s l a v, A m b r o ž L u d v i k), Chem. listy, 1955, **49**, № 11, 1606—1611 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 586—592 (нем.; рез. русс.)

Исследована полимеризация изобутена в смеси жидкого этана и метил- или этилхлорида, катализируемая $AlCl_3$ при —88°. Р-ция проходит очень быстро. Мол. вес продукта полимеризации определялся вискозиметрически для различных конц-ий катализатора и алкилгалогенида. Зависимость скорости р-ции от конц-ии катализатора проходит через очень острый максимум и становится постоянной для конц-ий $> 1\%$. При постоянной конц-ии катализатора мол. вес продукта зависит от конц-ии алкилгалогенида. Если алкилгалогенид отсутствует, то р-ция начинается только после 14—16 час. Авторы предполагают, что $AlCl_3$ образует комплекс с алкилгалогенидом. V. Kačena.

65163. Кинетика полимеризации нитроэтилена. В о ф с и, К а ч а л ь с к и й (Kinetics of polymerization of nitro ethylene. V o f s i M. Sc. D a v i d, K a t c h a l s k y A h a r o n), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 165—177 (англ.; рез. итал., нем., франц.)

Исследована кинетика полимеризации нитроэтилена в р-ре метилэтилкетона, катализируемая пиридином (I) и его производными, при 20—70°. Скорость р-ции (V) увеличивается с усилением основности катализатора. В присутствии 2,6-диметилпиридина скорость ниже, чем в присутствии I, очевидно, благодаря стерич. препятствиям. Авторы считают, что инициирование осуществляется через образование комплекса $C_6H_5N^+ — CH_2 — CHNO_2$, рост цепи идет по карбониевому механизму. Общая скорость р-ции $V = kcM^2$ (c и M — конц-ии катализатора и мономера). В случае катализаторов, свободных от стерич. препятствий, $\lg k$ линейно растет с pK — отрицательным логарифмом константы диссоциации катализатора. При 20—70° V растет с уменьшением т-ры, что авторы связывают с механизмом обрыва, имеющим высокую энергию активации. Р. М.

65164. Теплоэнергетические процессы при отверждении мочевинных смол. П е ц, Ф и ш е р (Wärmeenergetische Vorgänge beim Abbinden von Harnstoffharzen. P e t z A l b e r t, F i s c h e r F r i e d r i c h), Holz Roh- und Werkstoff, 1954, **12**, № 3, 96—98 (нем.)

Исследован тепловой эффект конденсации мочевинных смол при комнатной т-ре в жидкостном калориметре. Исследованию подвергался 70%-ный водн. р-р мочевиноформальдегидного форконденсата с различной величиной pH, которая регулировалась добавкой к-ты (HCl, H_3PO_4, HCOOH) различной конц-ии или солей NH_4 тех же к-т. Установлено, что тепловой эффект зависит от величины pH, род же применяемой к-ты на него не оказывает влияния. При применении солей NH_4, в качестве побочного продукта образуется гексаметилентетраамин. С. Ш.

65165. Кинетика образования полимера по ступенчатой реакции. Случаи, когда только мономеры реагируют с полимерами. О и в а （逐次反應による高分子生成反應の動力學的研究．多量體に單量體のみが反應する場合．大岩正芳），日本化學雜誌． Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 1, 239—242 (япон.)

Исследована кинетика полимеризации ε-капролактама и ангидридов N-карбокси-α-аминовой к-ты, инициированной H_2O. Определены средняя длина цепи и функции распределения мол. веса.

Chem. Abstrs., 1954, **48**, № 22, 13371. T. Katsurai

65166. Полиэтерификация многоосновной полиоксикислоты. Часть III. Характеристики растворения: способность к осаждению и растворимость. Б х а т т а ч а р и я (Polyesterification of polyhydroxypolybasic acid: Part III — solution characteristics: precipitability and solubility. B h a t t a c h a r y a P r o m o d e R a n j a n), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B — C) **14**, № 9, B432 — B436 (англ.)

Способность полиэфиров к осаждению в бинарном р-рителе ацетон-вода и диоксан-вода, характеризуемая кол-вом нерастворителя, добавляемого до начала осаждения, находится в линейной зависимости от lg конц-ии или от степени полимеризации (при постоянной конц-ии). Наклон прямых увеличивается с увеличением степени полимеризации. Часть II см. РЖХим, 1956, 47211. И. Т.

65167. Полимеризация ε-капролактама действием щелочных карбонатов. II. Кинетика и механизм щелочной полимеризации ε-капролактама. В и х т е р л е, Ш е б е н д а (Polymerisace ε-kaprolaktamu alkalickymi uhličitany. II. Kinetika a mechanismus alkalicke polymerisace ε-kaprolaktamu. W i c h t e r l e O t o, S e b e n d a J a n), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1298—1310 (чеш.)

Авторы изучали влияние Na_2CO_3 при полимеризации ε-капролактама (I) на скорость полимеризации и величину мол. веса полиамида. Рост цепи в основном наступает на любом месте присоединения I к цепи полиамида (на концах цепи в незначительной степени). Для измерения скорости полимеризации сконструирована

аппаратура, дающая возможность отбирать пробы в любой момент, не нарушая условий полимеризации. Даны ур-ния скорости и степени полимеризации. Предлагаемый вид полимеризации характеризуется на порядок более высокой скоростью полимеризации, что позволяет вести ее при относительно низкой т-ре. Степень полимеризации, получающаяся при низких т-рах, превышает в несколько раз наивысшую до сих пор достигнутую степень полимеризации. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 54678. Д. Т.

65168. Кинетика гидратации сополимера винилацетата с малеиновым ангидридом. Сиркар, Палит (Kinetics of hydration of vinyl acetate-maleic anhydride copolymer. Sircar Anil K., Palit Santi R.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 7, 470—473 (англ.)

Исследована кинетика гидратации сополимера винилацетата с малеиновым ангидридом (I) в водн. ацетоне по изменению уд. электропроводности. Полученные значения *k* для гидратации I, при тех же условиях, ниже, чем для ангидрида янтарной к-ты, который по структуре близок к гидратируемому звену I. От изменения мол. веса I скорость гидратации фактически не меняется. Добавление солей уменьшает, а добавление оснований увеличивает скорость этой р-ции. Показано, что энергия активации гидратации янтарного ангидрида и I почти одинаковы, что указывает на общность механизма гидратации мономерного и полимерного ангидрида. Н. А.

65169. Термическая деструкция найлона 66. Гудман (The thermal degradation of 66 nylon. Goodman Isaac), J. Polymer Sci., 1954, **13**, № 68, 175—178 (англ.)

Исследована термич. деструкция N, N'-дибутиладипамида, в-ва, моделирующего найлон 66 (полигексаметиленадипамид), в атмосфере N_2 при 290 и 350°. Летучие продукты р-ции состоят (1 моль на 1 моль амида) из *н*-бутиламина 0,963, CO_2 0,466, CO 0,008, C_4H_{10} 0,03, C_4H_8 0,01, H_2 0,003, NH_3 0,000005 (т-ра 350°). УФ-спектроскопическое исследование нелетучих остатков пиролиза указывает на присутствие в них замещ. индолов (поглощение в области 270—280 *мμ*). Приведены также данные о пиролизе монозамещ. амидов RCONHR' и диамидов, полученных из гексаметилендиамина RCONH $(CH_2)_6$NHCOR. А. П.

65170. Фотохимическое хлорирование полистирола. Тесье, Сметс (Chloruration photochimique du polystyrène. Teyssié Philippe, Smets Georges), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 187—199 (франц.; рез. англ., нем., итал.)

При фотохлорировании (УФ-облучение) полистирола в р-ре CCl_4 хлором одновременно идут р-ции 1) замещения атомов H на Cl в главной цепи и 2) присоединения Cl к ядру с образованием производных гексахлорциклогексана. При высоких т-рах и низких конц-иях Cl р-ция 1 преобладает над реакцией 2, при низких т-рах и высоких конц-иях Cl р-ция 2 преобладает над р-цией 1. Заметного замещения H на Cl в ароматическом ядре не наблюдается. Хлорирование под действием SO_2Cl_2 при УФ-облучении или в присутствии перекиси бензола приводит к подобным продуктам, не содержащим сульфурильных групп. Р. М.

65171. Синтез и полимеризация 3,3-дизамещенных оксициклобутанов. Фартинг (Preparation and polymerisation of some 3 3-disubstituted oxacyclobutanes. Farthing A. C.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3648—3654 (англ.)

Описано получение 3,3-дизамещ. оксациклобутанов из хлорпроизводных пентаэритрита с замещением атомов хлора другими радикалами по схеме: $CH_2ClC\cdot(CH_2Cl)_2CH_2OH \rightarrow (CH_2Cl)_2\underline{CCH_2CH_2O} \rightarrow (RCH_2)(R'CH_2)\cdot\underline{CCH_2CH_2O}$. Синтезированы: 3,3-*бис*-(хлорметил)-оксациклобутан, выход 90%, т. пл. 18,7°, $n^{20}D$ 1,4858; d^{25}_{25} 1,2951, 3,3-*бис*-(ацетоксиметил)-и 3-ацетоксиметил-3-хлорметилоксациклобутаны, выход 60%, т. кип. 152°/21 *мм* и выход 30%, т. кип. 120—121°/13 *мм* соответственно; 3-хлорметил-3-оксиметилоксациклобутан, выход 86%, т. кип. 64°/0,09 *мм*; 3,3-*бис*-(феноксиметил)-оксациклобутан, выход 40%, т. кип. 143°/0,05 *мм*, т. пл. 68°; 3,3-*бис*-(этоксиметил)-оксациклобутан, выход 68%, т. кип. 81,5—82°/19 *мм*; 3,3-диметилоксациклобутан, выход 19%, т. кип. 79,5—80°, 5-хлорметил-5-оксиметил-2,2-диметил-1,3-диоксан, выход 80%, т. кип. 80°/0,1 *мм*; 7,7-диметил-2,6,8-триоксаспиро-[3,5]-нонан, выход 66%, т. кип. 40°/0,15 *мм*, 91°/13 *мм*; 3-хлор-2,2-диметилпропанол-1, выход 54%, т. кип. 78—80°/10 *мм*, и по улучшенной методике получен монохлорид пентаэритрита, выход 81%, т. кип. 160°/0,09 *мм*. Оксациклобутаны полимеризуются в присутствии сильных электрофильных катализаторов (BF_3) и в блоке и в р-ре и образуют линейные простые полиэфиры. Полимеризация в р-ре при т-ре ниже 20° приводит к образованию полимеров с высоким мол. весом. Полимеризация 3,3-дихлорметилоксациклобутана под влиянием BF_3 идет только в присутствии следов воды. Описаны свойства 3,3-дизамещ. оксациклобутанов. Т. М.

См. также разделы *Каучук натуральный и синтетический. Резина и Синтетические полимеры. Пластмассы* — **и рефераты:** Кинетика и механизм полимеризации 66687. Синтезы высокомол. в-в 65634, 65637, 65949, 66689, 66690, 66703. Природн. высокомол. в-ва 66692, 66752—66783, 66786, 66787.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

65172. Химик-аналитик и его методы. Пресс (The analyst and his methods. Press E. W. S.), Research, 1956, 9, № 1, 16—20 (англ.)

Обсуждаются вопросы выбора аналитич. методов и организации аналитич. работы. А. Б.

65173. К вопросу о стандартизации нормальных растворов кислот. II. Применение бикарбоната натрия в качестве первичного стандарта. Дежобер, Петек (Contribution a l'étude de la standardisation des solutions acides normales. II. Utilisation de l'hydrogénocarbonate de sodium comme substance de référence. Desjobert André, Petek Fahrettin), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 1, 19—23 (франц.; рез нем., англ.)

Навески $NaHCO_3$ 2,2 *г* и Na_2CO_3 1,4 *г* нагревали в Pt-чашках диам. ~40 *мм* при различных т-рах, охлаждали над H_2SO_4 и взвешивали. Для оценки применимости полученных продуктов в качестве первичных стандартов употребляли 1 н. H_2SO_4, титр которой устанавливали по $(NH_4)_2SO_4$. В качестве индикатора употребляли р-р 0,025 *г* метилового оранжевого, 0,125 *г* бромкрезолового зеленого в 100 *мл* 50%-ного C_2H_5OH.

XUM

Титр к-ты вычисляли по ф-ле $x = 1000\ p/53\ n$, где x — нормальность, p (в *г*) — вес продукта после прокаливания, n (в *мл*) — общее кол-во р-ра к-ты, необходимое для перехода окраски индикатора в желтую. Установлено, что x в значительной степени уменьшается с повышением т-ры прокаливания и, в меньшей степени, с увеличением продолжительности прокаливания. Потеря в весе соответствует теории лишь для узкого интервала т-р. Кривая зависимости x — т-ра для $NaHCO_3$ в интервале времени 2 часа резко отличаются от кривой для $KHCO_3$; последняя имеет плато при 250—350°. Кривая для Na_2CO_3 параллельна оси абсцисс и представляет собой прямую. Продолжительность нагрева (в интервале 2—20 час.) не влияет на ее ход. Сделан вывод, что продукты прокаливания $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 не идентичны; применение $NaHCO_3$ (так же как и Na_2CO_3) в качестве первичного стандарта нецелесообразно. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 46781. Т. Л.

65174. **Осаждение сульфидов из гомогенных растворов тиоацетамидом. Свифт, Батлер** (Precipitation of sulfides from homogeneous solutions by thioacetamide. Swift Ernest H., Butler Eliot A.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 146—153 (англ.)

Измерение скорости р-ции показало, что гидролиз тиоацетамида (I) в разб. кислых р-рах до ацетамида и H_2S является р-цией 1-го порядка по отношению к кон-циям I и H^+; только небольшая часть образовавшегося ацетамида гидролизуется до CH_3COOH и NH_4OH. Константа скорости второго порядка для р-ции гидролиза $0{,}21 \pm 0{,}023$ *л / моль / мин* при 90°; энергия активации 19,1 *ккал / моль* при 60—90°. Предположение о том, что I гидролизуется в горячих кислых р-рах быстро и количественно и может заменить H_2S без изменения методики, не подтверждено. При $pH < 3$ осаждение PbS при помощи I происходит вследствие гидролиза I; скорость осаждения соответствует скорости гидролиза. В р-рах с pH 5,1—3,5 осаждение является р-цией 1-го порядка по отношению к конц-иям I и Pb^{2+} и $^1/_2$-го порядка по отношению к H^+. Константа скорости для выражения $-d[Pb^{2+}]/dt = k[Pb^{2+}]\cdot[CH_3CSNH_2]/[H^+]^{1/2}$ равна $1{,}15\cdot10^{-3}$ $л^{1/2}\ моль^{-1/2}\ мин^{-1}$ при 90° в среде 0,081 *M* HCOONa; энергия активации 15,5 *ккал / моль*. При pH 5 скорость осаждения PbS может быть в 100 раз больше, чем скорость образования H_2S за счет гидролиза I. М. П.

65175. **Поведение следов тория при соосаждении и экстракции. Коста** (The behaviour of trace quantities of throium in coprecipitation and extraction. Kosta L.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1955, **2**, № 2, 45 (англ.)

Следы Th соосаждаются с основным фосфатом Ti, $Y_2(C_2O_4)_3$ и LaF_3. Наиболее удобен фосфат Ti, так как осадок выделяется из весьма кислых р-ров, легко растворяется в H_3PO_4 и HF и из полученного р-ра Th легко извлекается экстрагированием. При использовании H_3PO_4 применяют трибутилфосфат в качестве р-рителя и $Al(NO_3)_3$ как высаливающий агент; добавление метилацетата к трибутилфосфату устраняет образование эмульсии; промывание экстракта H_2O не снижает активности. Для извлечения Th достаточно двух экстрагирований. Окись мезитила пригодна для извлечения Th из р-ров LaF_3 в $Al(NO_3)_3$. Смесь бутилфосфат-метилацетат количественно извлекает ультрамикроколичества Th. Изученные р-рители извлекают Th количественно при содержании 10^{-3}—500 γ. А. З.

65176. **Промывание декантацией: аналогия с процессом экстракции из жидкости в жидкость. Ригамонти, Панетти** (Il lavaggio per decantazione: analogia con i processi di estrazione liquido-liquido. Rigamonti Rolando, Panetti Maurizio), Ann. chimica, 1955, **45**, № 4—5, 364—379 (итал.)

Промывание декантацией осадков рассматривается как аналогичное экстракции «из жидкости в жидкость». На основе этой аналогии выведены ф-лы для определения чистоты осадков в зависимости от числа промываний и объема промывной жидкости. Ввиду сложности этих ф-л даны соответствующие графики. Б. А.

65177. **Некоторые применения гальванометра в аналитической химии. Джеймс** (Some uses of a galvanometer in analytical chemistry. James G. S.), S. Afric. Industr. Chemist, 1954, **8**, № 8, 152—156 (англ.)

Описано развитие применения физ.-хим. методов в аналитич. химии и обсуждены способы, в которых измерения осуществляются при помощи гальванометра, в частности потенциометрич. титрование, полярография, кулометрич. титрование, дифференциальный термич. анализ и нефелометрия. Приведен ряд электрич. схем. Т. Л.

65178. **Применение микроаналитических методов для анализа фармацевтических препаратов. Симон** (L'utilisation des méthodes microanalytiques dans l'analyse des spécialités pharmaceutiques. Simon Serge), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 118—124 (франц.; рез. нем., англ.)

Сформулировав задачи Службы контроля медикаментов Бельгийской фармацевтич. ассоциации, автор делает обзор методов элементарного анализа и определения функциональных групп, используемых для колич. исследования лекарственных в-в. Число случаев применения микрометодов для элементарного и функционального анализа фармацевтич. продуктов в 1954 г. увеличилось более чем в 7 раз по сравнению с 1952 г. Н. П.

65179. **О скорости реакции между платинохлористоводородной кислотой и иодистым натрием. Бартоли** (Sulla velocita'di reazione dell'acido cloroplatinico con ioduro di sodio. Bartoli Mario), Boll. chim. farmac., 1956, **95**, № 1, 3—5 (итал.; рез. англ.)

Для колориметрич. определения Pt исследовано влияние Cu^{2+} (в форме $CuSO_4$) на р-цию $H_2PtCl_6 + 6\ NaJ \rightarrow H_2PtJ_6 + 6NaCl$ в водн. р-ре. Добавление Cu^{2+} в кол-ве 0,8—20 *мг* на 100 *мл* реакционной смеси, содержащей 4—22 *мг* Pt в форме H_2PtCl_6, сильно ускоряет р-цию, продолжающуюся 30—35 мин.; в отсутствие Cu^{2+} р-ция продолжается более длительное время. В. Щ.

65180. **Вклад радиохимии в теорию химического анализа. Шёнфельд** (Beiträge der Radiochemie zur Theorie der chemischen Analyse. Schönfeld T.), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 1050—1067 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 55 назв. Н. П.

65181. **Комплексометрическое титрование (хелатометрия). III. К определению алюминия с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Йохансен, Бобовский, Вебер** (Chelatometrie. III. Zur Massanalyse des Aluminiums mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA). Johannsen W., Bobowski E., Wehber P.), Metall, 1956, **10**, № 5—6, 211—212 (нем.)

Al в р-рах чистых солей и ферротитане, содержащем 4—9% Al, определяют с погрешностью 0,05% оттитровыванием избытка этилендиаминтетрауксусной к-ты 0,1 *M* р-ром $ZnCl_2$, содержащим небольшое кол-во $CuCl_2$. Титруют в присутствии NH_4SCN, при pH 5,5 до фиолетовой окраски индикатора вариамин синего B. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 54739. Н. Ч.

65182. Исследования в области аналитического применения ониевых соединений. 5. Электротитрование висмута с помощью хлорида трифенил-селенония. 6. Полярографическое поведение хлорида додецилтриметил-аммония по отношению к ионам некоторых металлов. С и н а г а в а, М а ц у о (分析化學におけるオニウム化合物の適用に關する研究. 第5報. トリフエニルセレノニウムクロライドによる蒼鉛の電流滴定について. 第6報. ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドの數種金屬イオンに對するポラログラフ的擧動. 品川睦明, 松尾博), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 4, 211—213; 213—217 (япон.; рез. англ.)

V. Амперометрическое титрование висмута хлоридом трифенилселенония. Иодвисмутатный и хлорвисмутатный ионы определяют амперометрически с хлоридом трифенилселенония в качестве осадителя. Обычно р-ция осаждения протекает очень медленно, но в присутствии 10 *экв* J^- или 0,2—0,3 н. HCl через 10 мин.; после прибавления каждой порции титрованного р-ра происходит полярографически полное осаждение. Средняя погрешность амперометрич. титрования $\pm 1\%$.

VI. Полярографическое поведение хлорида додецилтриметиламмония по отношению к некоторым металлич. ионам. Р-р хлорида додецилтриметиламмония $C_{12}H_{25}\cdot(CH_3)_3NCl$ (**I**) при конц-ии 10^{-2}—10^{-4} *M* имеет восстановительный потенциал $\sim 2{,}2\ b$ (по отношению к массивному Hg-электроду); при конц-ии 0,1 *M* волна **I** подобна волне водорода, с максимумом при —1,5 *в*. В водн. р-ре **I** диссоциирует на $[C_{12}H_{25}(CH)_3N]^+$ и Cl^-. При подборе соответствующего комплексообразователя I применим для осаждения ионов металлов, напр.: Hg (2+), Bi (3+), Cd (2+), Sb (3+), Sn (2+), Sn (4+), Fe (3+), Mn (2+), Co (2+), Ni (2+) и Zn (2+). Такие анионы, как ClO_4^-, JO_4^-, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^{2-}, WO_4^{2-} и MnO_4^- реагируют с **I**, образуя осадок. Исследованы условия амперометрич. титрования Co^{2+}, Zn^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+} и Hg^{2+}. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 61838. Л. Х.

65183. Аналитическое использование демаскировки ферроцианида. Ф е й г л ь, К а л д а с (Analytische Verwertungen der Demaskierung von Ferrocyanid. F e i g l F., C a l d a s A.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 6, 526—530 (нем.; рез. англ., франц.)

Р-ции открытия ряда ионов, дающих устойчивые цианиды, основаны на образовании комплексов α, α'-дипиридила (**I**) или α, α'-фенантролина (**II**) с Fe^{2+}, освобождающимся при демаскировке $K_4Fe(CN)_6$ (**III**) открываемыми ионами. Одновременное связывание Fe^{2+} с помощью **I** или **II** и CN^--ионов с помощью открываемых катионов облегчает демаскировку **III**. Для открытия ферроцианидов к капле кислого, нейтр. или подщелоченного содой анализируемого р-ра добавляют каплю 1%-ного спирт. р-ра **I**, несколько *мг* твердого хлористого меркурамида и нагревают смесь на водяной бане. Ионы Fe^{2+} освобождаются по р-ции: $[Fe(CN)_6]^{4-} + 3HgNH_2Cl + 3H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 3Hg(CN)_2 + 3NH_3 + 3OH^- + 3Cl^-$, а $Hg(CN)_2$ связывается затем в комплексный цианид $Hg(CN)_4^{2-}$. Р-ция специфична и позволяет открыть до 0,2 γ **III** при предельной конц-ии 1 : 250 000. Р-цию демаскировки **III** используют также для открытия Hg, Pd и Ag, добавляя каплю испытуемого р-ра к смеси 1 капли 1%-ного р-ра **III**, 1 капли спирт. р-ра **I** и 1 капли 2 н. аммиака. При нагревании появляется красное окрашивание, интенсивность которого зависит от кол-ва открываемого металла. Р-ция пригодна для быстрого открытия ртути в фармацевтич. препаратах. Р-ция избирательна, но не может быть выполнена в присутствии катионов, осаждаемых аммиаком. Предельная конц-ия при открытии Hg, Ag и Pd составляет соответственно 1 : 100 000, 1 : 25 000 и 1 : 25 000. Демаскировкой **III** пользуются для открытия галогенидов Ag, а также AgCN, AgSCN, $Ag_4[Fe(CN)_6]$, $Ag_3[Fe(CN)_6]$ и $Ag_3[Co(CN)_6]$ в аммиачной среде. В соответствующих р-циях освобождается Fe^{2+}, а CN^- связывается в $Ag(CN)_2^-$. Н. П.

65184. Изучение 2-фенил-8-оксихинолина и его внутрикомплексных производных I. Получение и свойства 2-фенил-8-оксихинолина. Б о к к е, П а р и (Étude de la phényl-2 oxine et de ses chélates. I. Préparation et propriétés de la phényl-2 oxine. B o c q u e t G e o r g e s, P â r i s R e n é A.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 6, 508—512 (франц.; рез. нем., англ.)

Самый быстрый способ получения 2-фенил-8-оксихинолина (**I**) основан на взаимодействии 8-оксихинолина (**II**) с C_6H_5Li в абс. эфире и в инертной атмосфере с последующим гидролизом полученного продукта присоединения, экстракцией **I** эфиром, перегонкой в вакууме и кристаллизацией **I** из метанольного р-ра. **I** — белое твердое в-во, имеющее 3 полиморфные модификации с т-рами плавления соответственно 59, 72 и 85,5°. В 1 *л* воды растворяется всего 3,75 *мг* **I** при 22±1°. С увеличением добавок спирта растворимость **I** возрастает сначала медленно, а затем быстро. **I** лучше растворяется в сильнокислых или щел. водн. р-рах и в обычных органич. р-рителях. Подобно **II**, **I** образует с рядом катионов клешневидные или внутрикомплексные соединения. Спектр поглощения р-ров **I** в циклогексановом р-ре имеет максимумы при 271—272 *мμ* и 322—324 *мμ* с молярными коэфф. экстинкции соответственно $46{,}6\cdot10^3$ и $5{,}0\cdot10^3$. Следовательно, полоса поглощения р-ра **II** при 242 *мμ* испытывает у **I** значительное батохромное смещение. Спектры поглощения циклогексановых и водно-спиртовых р-ров **I** почти не отличаются между собой. Величина pH сильно влияет на спектры поглощения водно-спиртовых р-ров **I**, что авторы связывают с последовательным взаимным переходом различных форм **I**: ионной кислой, молекулярной нейтр. и ионной основной. В интервале pH 1,1—13,7 установлено наличие 9 изобестич. точек. Н. П.

65185. Салициламидоксим как аналитический реактив. Часть I. Реакции салициламидоксима с ионами металлов. Б а н д ь о п а д х а я й, Р а й (Salicylamidoxime as an analytical reagent. Part I. Reactions of salicylamidoxime with metallic ions. B a n d y o p a d h a y a y D e b a b r a t a, R â y P r i y a d a r a n j a n), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 1, 21—28 (англ.)

Салициламидоксим (**I**) образует осадки со следующими катионами (в скобках указаны значения pH начала осаждения из 0,001 *M* р-ров или интервал pH осаждения, а также величины предельных конц-ий при открытии некоторых ионов с помощью **I**): Ag^+, Pb^{2+} (6,6), Hg^{2+} (6,4), Cu^{2+} (3,2 до $\geqslant$3,9, но не $>$ 6,5; 1:10^6), Cd^{2+} (8,2), Bi^{3+} ($\sim$9; 1:1,50·10^5); Zn^{2+} (7,2), Mn^{2+} (8,7), Co^{2+} (6,9), Ni (5,6 до 6,7, но не $>$8; 1:1,66·10^6); Pd^{2+} ($\sim$1,0), Fe^{2+} (5,5), UO_2^{2+} (4,6), Ti^{4+} (3,1—3,2; 1:1, 89·10^5), VO_3^- (2,3). Хотя аналитич. р-ции **I** и салицилальдоксима (**II**) сходны между собой, pH начала осаждения комплексов металлов с **I** несколько выше, чем с **II**. Следовательно, комплексы с **I** менее устойчивы, чем с **II**. По убывающей устойчивости комплексы с **I** располагаются в следующий ряд: $Pd^{2+} > Cu^{2+} > UO_2^{2+} > Ni^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. По избирательности **I** превосходит **II**. Несколько более, чем двукратный молярный избыток р-ра **I** в 0,1 н. HCl, количественно осаждает Cu^{2+} при pH 4,0—4,5; Ni^{2+} при pH 7,0—7,5 и Pd^{2+} при pH 2,5—3,0. Образующиеся осадки после промывания и высушивания при 110° имеют состав $(C_7H_7O_2N_2)_2M$ и характеризуются растворимостью в к-тах, р-рах аммиака и щелочах. Соединения **I** с Ni и Pd диамагнитны, с Cu — парамагнитны. С Fe^{3+} и

ХИМ

MoO_4^{2-} I образует растворимые окрашенные комплексы. С помощью этой р-ции при pH 8,3—10,0 можно открыть 2,8 γ Fe. Для открытия Ti^{4+}, его комплекс с I экстрагируют изоамиловым спиртом из р-ра с pH 4—5. Аналогичным способом открывают V (5+), экстрагируя комплекс из сернокислых р-ров с pH 3—4. Н. П.

65186. Химические исследования с применением радиоактивных индикаторов. XVIII. Электролитическое разделение меди, висмута и свинца при контролируемом потенциале и его изучение с применением ThB и ThC в качестве радиоактивных индикаторов. Исибаси, Фудзинага, Кусака (放射性指示作用による化學的研究.第18報. Th=B及びを用いる銅, ビスマス,鉛の定電位電解分離の檢討. 石橋雅義,藤永太一郎，日下讓），日本化學雜誌, **Нихон кагаку дзасси**, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 1, 13—14 (япон.)

С помощью ThB и ThC как радиоактивных индикаторов подтверждена правильность ниже описанного метода определения Cu, Bi и Pb. Растворяют 0,5 *г* образца в 10 *мл* 5 н. HNO_3 и добавляют 25 *мл* 2 *M* $Na_2C_4H_4O_6$, 4 *г* янтарной к-ты, 2 *г* $N_2H_2 \cdot 2HCl$, 1 *г* мочевины и в присутствии Sn, Sb и Ag — HCl. После разбавления примерно до 190 *мл* и установления pH 5,8 с помощью 2 н. р-ра NaOH производят электролиз с Pt-электродами при контролируемом потенциале анода — 0,30±0,01 в. Осадившуюся медь высушивают и взвешивают. Если электролиз проводить при —0,40 *в*, вместе с Cu осаждается Bi. Pb, Sb, As, Sn, Cd и Zn не осаждаются. Так как следы металлов не соосаждаются с Cu при электролизе с контролируемым потенциалом, в оставшемся р-ре можно полярографически определить следы элементов. Можно определить менее 0,1% Bi, Pb и Cd. См. также РЖХим, 1955, 39814. Т. М.

65187. Метод окисления перманганатом в щелочной среде с использованием одновалентного таллия для обратного титрования II. Определение иодата, иодида и ферроцианида. Исса, Абдул Азим (Oxidations with alkaline permanganate using monovalent thallium for the back-titration. II. Determination of iodate, iodide and ferrocyanide. Issa I. M., Abdul Azim A. A.), Analyt chim. acta, 1956, **14**, № 3, 217—224 (англ.; рез. франц.; нем.)

Ферроцианид и JO_3^-, J^-, J_2 определяют окислением $KMnO_4$ в щел. среде, оттитровывая избыток $KMnO_4$ р-ром Tl (1+). В присутствии Ba^{2+} J^- и J_2 окисляются до JO_4^-, в отсутствие Ba^{2+} — до JO_3^-. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ окисляется $KMnO_4$ в щел. среде с образованием MnO_2. Удовлетворительные результаты получают в присутствии теллуровой к-ты, в среде 0,025—0,1 н. NaOH. При восстановлении MnO_4^- р-ром $[Fe(CN)_6]^{4-}$ наблюдается образование MnO_4^{2-} в кол-ве, зависящем от скорости добавления $[Fe(CN)_6]^{4-}$ Сообщение I, РЖХим, 1956, 22708. М. П.

65188. Применение бензидина и его замещенных в аналитической химии. Мацуо (ベンジジンとその置換體の分析化學への應用. 松尾力), 化學の領域, Кагаку-но рёйки, J. Japan Chem., 1954, **8**, № 9, 38—42 (япон.)

Обзор. А. Б.

65189. Определение тяжелых металлов при помощи дитизона. Гёке (Die Bestimmung von Schwermetallen mit Dithizon. Göke Gerhard), Lab.-Praxis, 1956, **8**, № 2, 13—15 (нем.)

Обзор. Библ. 16 назв. Д. К.

65190. Первые применения тиокарбогидразида в неорганической химии. Дюваль, Чжан Ба Лок (Premières applications du thiocarbohydrazide en chimie minérale. Duval Clément, Tran Ba Loc), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 458-461 (франц.; рез. нем., англ.)

При выполнении р-ции на капельной пластинке или в пробирке для центрифугирования с 0,5%-ным водн. или водно-спирт. р-ром тиокарбогидразида (I) не реагируют катионы щел. и щел.-зем. металлов, Be, Mg, Au, Sn^{2+}, W, Al, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Nb, Ta, Sc, Y, Ce^{3+} и редкие земли цериевой группы, Ga, In, Zr, Hf, Os, U^{4+} и Se (6+). Ru дает с I красное окрашивание. Окрашенные осадки с I дают следующие ионы: Pt (4+), Mo (6+), Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Pd^{2+}, Bi (3+), Ag^+, Tl^+, U (6+), V (4+), Cr (6+), Ce (4+), Th (4+), Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} и Hg_2^{2+} образуют при действии I белые осадки, а Se (4+), Te (4+) и Te (6+) восстанавливаются до элементов. При pH 2 1%-ный водн. р-р I с pH 2 количественно осаждает Mo (6+) в присутствии W (6+) и U (6+); U (6+) в этих условиях не осаждается. С целью последующего весового определения осадок промывают 1%-ной HCl и прокаливают при 500° до MoO_3. Осадок Mo (6+) с I очень хорошо растворяется в смеси ацетона с *н*-бутанолом (1:2) с образованием коричневого р-ра, который можно колориметрировать при 400 *мμ*; закон Бера в этих условиях выполняется. Р-ция Mo (6+) с I довольно чувствительна: pD 4,6. Производные I, полученные замещением водородного атома NH_2-группы I на какой-либо радикал, напр. на C_6H_5-группу, в р-цию с Mo(6+) не вступают. По предположению авторов, при образовании нерастворимых осадков катионы металлов вступают в р-цию замещения с одной из NH_2-групп I. Н. П.

65191. 5,7-дибромоксихинолинаты тория. Спектрофотометрическое исследование. Рао, Рао (5,7-dibromo oxinates of thorium. A spectrophotometric study. Rao K. V. Subba Rama, Rao Bh. S. V. Raghava), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 1, 21—24 (англ.)

На основании исследования внутрикомплексных соединений 5,7-дибромхинолина с 4 и 5 атомами Th установлено, что лучшим р-рителем, применимым при фотометрировании этих комплексов, является ацетон (I); предложен способ фотоколориметрич. определения Th К р-ру Th $(NO_3)_4$ добавляют р-р 2,8 *мг* перекристаллизованного 5,7-дибромхинолина в 95%-ном I, разбавляют р-р до 25 *мл* I и фотометрируют при 390 *мμ*. Закон Бера выполняется при конц-ии комплекса Th 2,8—5,8·10^{-5} *M*. На основании хода кривых светопоглощения в различных р-рителях показано, что характер связи во внутрикомплексных соединениях, содержащих 4 и 5 атомов Th, различен. Б. З.

65192. Комплексометрия в органическом анализе. I. Осаждение иодовисмутатом. Будешинский (Komplexometrie v organické analyse. I. Srážení jodovizmutitanem. Buděšínský Břetislav), Chem. listy, 1955, **49**, № 10, 1524—1531 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 146—154 (нем.; рез. русс.)

Соли слабых оснований реагируют с иодовисмутатом калия (I) с образованием осадков (X^{n+}) $[(BiJ_4)^-]_n$, соли четвертичных оснований образуют осадки $(X^{n+})_3$-$[(BiJ_4)^-]^{2n}$ $(J^-)_n$, а состав осадков образуемых солями оснований средней силы (p*K* ∼ 9) является промежуточным. Соли NH_4, первичных и многих вторичных аминов алифатич. и ароматич. ряда, а также пиррола, пиперидина и в-в кислого характера (*n*-диметиламинобензойная, никотиновая, изоникотиновая, барбитуровая к-ты, 6-оксипурин, 6-меркаптопурин, веронал) не осаждаются. I приготовляют растворением 500 *г* KJ в ∼ 500 *мл* воды, прибавлением небольшими порциями

78,6 *г* $BiCl_3$, фильтрованием и дополнением р-ра водой до 1 *л*. Разработан метод колич. определения кофеина (II), 8-метилкофеина (III), уротропина, пирамидона, кодеина, антипирина (IV) и некоторых симпатолитич., спазмолитич. и антигистаминных средств: сукцинилхолиниодида (иодида дихолинового эфира янтарной к-ты), флакседина (трииодэтилата три-β-диэтиламиноэтилового эфира пирогаллола), пентапирролидиниийбитартрата (тартрата пентаметилен-1,5-*бис*-метилпирролидиния), тиоспасмина (V) (иодида 2-) фенилциклогексилацетокси (этилдиметилсульфония), II-тиоспасмина (VI) (иодида 2-) фенилциклогексилацетокси (этилтриметилфосфония) и хлорида бензгидрилоксиэтилтриметиларсония (VII). При определении основания, образующего растворимый иодид, растворяют 1—1,5 *мг-экв* пробы (основания или соли) в 20 *мл* воды, прибавляют 5 *мл* 20%-ного р-ра KJ, 2 *мл* конц. соляной к-ты, 10 *мл* 0,25 *М* I, воды до 50 *мл* и фильтруют. 25 *мл* фильтрата смешивают с 10 *мл* ацетатного буферного р-ра (150 *г* кристаллич. CH_3COONa, 150 *мл* CH_3COOH и воды до 500 *мл*), 1 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ и титруют 0,05 *М* р-ром комплексона III (VIII) до исчезновения желто-оранжевого окрашивания. При определении IV, V, VI, VII и других оснований, образующих нерастворимые иодиды, растворяют 1—1,5 *мг-экв* пробы в 20%-ной CH_3COOH (IX), прибавляют 10 *мл* 0,25 *М* р-ра иодовисмутовой к-ты (X), IX до 50 *мл* и фильтруют. К 25 *мл* фильтрата прибавляют 10 *мл* 20%-ного CH_3COONa, 1 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ и титруют при помощи VIII. X изготовляют растворением 58,25 *г* Bi_2O_3 в 300 *мл* бесцветной 56,7%-ной HJ и дополнением водой до 1 *л*. Иодомеркуриат калия реагирует аналогично I, однако не осаждает II и III, что дает возможность определять последние в лекарственных смесях с IV, хлористоводородным хинином и др. J. H.

65193. Изучение реактива Несслера и осадка, образующегося при взаимодействии реактива Несслера с аммиаком. Часть II. Саркар, Гхош (Studies on Nessler's reagent and Nessler's precipitate. Part II. Sarkar Pulin Bihari, Ghosh Nripendra Nath), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 3, 209—212 (англ.; рез. франц., нем.)

При действии NH_4OH на реактив Несслера образуется осадок состава $NH_{n-1}Hg_2J_n \cdot H_2O$. Потенциометрич. исследование осадка с помощью системы иодид—гипоиодит показало, что величина *n* зависит от конц-ии ионов $(HgJ_4)^{2-}$ и OH^-, а также и от кол-ва добавляемого NH_4OH. *n* может изменяться в интервале 1—3. С увеличением числа *n* окраска осадка становится более интенсивной и переходит из коричневой в шоколадно-коричневую. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 19472. М. П.

65194. Новые адсорбционные индикаторы в меркурометрии. Соединения сульфофталеина и бензидина и смесей производных бензидина с солями трехвалентного железа. Мацуо (第一水銀鹽沈デン滴定の新しい吸着指示薬—スルホフタレイン系化合物およびベンジジンとその置換體—第二鉄鹽混合溶液·松尾力), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 11, 808—811 (япон.)

Определение Cl^- или Br^- титрованием р-ром $Hg_2(NO_3)_2$ проводили в присутствии тетрабромфенолтетрабромсульфофталеина (I), тетраиодфенолсульфофталеина (II), бензидина (III), *о*-толидина (IV), *о*-дианизидина (V), K-соли этилового эфира тетрабромфталеина (VI) или тропеолина-0 (VII) — непосредственно в случае I, II, VI и VII или с добавкой 0,05 *М* р-ра $Fe(NO_3)_3$, подкисленного HNO_3 при молярном соотношении индикатор: $Fe^{3+} = 2:1 - 1:1$ в случае III, IV или V. Для предотвращения коагуляции осадка добавляли гуммиарабик. Рекомендуемое кол-во индикатора: 1) I или II, 0,1%-ные р-ры в C_2H_5OH 3—5 капель, 2) смесь 0,2 *мл* 1%-ного р-ра V в C_2H_5OH с 0,1 *мл* р-ра Fe^{3+}, 3) VI, 0,2%-ный р-р в C_2H_5OH, 3—5 капель и 4) VII, 0,1%-ный р-р в воде, 3—5 капель. VI — наиболее подходящий индикатор для определения Br^-.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 16, 10798. Katsua Inouye

65195. Фенилфлуорон как кислотно-основной индикатор. Састри (Phenylfluorone as an acid-base indicator. Sastri M. N.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 8, 179 (англ.)

Фенилфлуорон можно применять как индикатор при титровании сильных кислот и оснований. 50 *мг* индикатора растворяют в 5,0 *мл* 0,1 н. NaOH и разбавляют водой до 100 *мл*. Для каждого титрования прибавляют 2—3 капли этого р-ра. При титровании NaOH соляной к-той цвет индикатора изменяется от розовой до желтой в конечной точке. При обратном титровании также наблюдается резкий переход желтой окраски в розовую. Результаты титрования 0,1—1,0 н. р-ров хорошо согласуются с результатами титрования с метиловым красным. Однако фенилфлуорон не пригоден при титровании разб. р-ров сильных к-т и оснований. При pH $\sim$ 3,0—9,0 р-р индикатора обнаруживает оранжево-зеленую флуоресценцию на дневном свету. В. С.

65196. Ионный обмен в фармацевтическом анализе. Йиндра (Výměna iontů ve farmaceutické analyse. Jindra Antonin), Farmáçia (českosl.), 1956, 25, № 2, 51—54 (чеш.)

Популярный доклад, прочитанный на конференции по контролю лекарств в сентябре 1955 г. в Праге. Н. Т.

65197. Об условиях получения хроматограмм катионов на окиси алюминия для их количественной оценки по размерам зоны. Минакшисундарам, Сриконтан (A note on the conditions for obtaining chromatograms of cations on alumina for estimation from the dimensions of zone. Meenakshisundaram T. K., Srikantan B. S.) J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 12, 801—802 (англ.)

Для колич. определения Cu^{2+} по высоте хроматографич. зоны колонку заполняют фракцией хроматографич. Al_2O_3 (I), прошедшей через сито 200 меш. Эту фракцию I вводят в 5-кратный объем воды, кипятят 15 мин., взвесь отсасывают для удаления окклюдированного I воздуха. I снова перемешивают с водой и декантацией отделяют от наиболее мелких частиц. Колонку заполняют обычным способом сначала водой, а потом густой взвесью I и, отсасывая, доводят высоту слоя I до 10 *см*. Слой сорбента промывают 15 мин. водой, не прекращая отсасывания, а затем пропускают через колонку без отсоса 10 *мл* 0,05 *М* р-ра буры. При пропускании через такую колонку р-ров солей Cu^{2+} с pH 5 с последующим промыванием р-ром буры и проявлением хроматограммы 5%-ным $K_4Fe(CN)_6$ получают четкие зоны, пригодные для колич. определения Cu^{2+}. Из трех исследованных солей меди (нитрат, хлорид, сульфат) зону наибольшей высоты дает нитрат. Н. П.

65198. К вопросу о хроматографии на бумаге с последующим вымыванием хроматограмм. Горбах, Деммель (Beiträge zur quantitativen «Test Tube»-Papierchromatographie. Gorbach G., Demmel H.), Mikrochim. acta, 1956, № 7—8, 1264—1276 (нем.; рез. англ., франц.)

После разделения методом хроматографии на бумаге аминокислоты (I) определяют с погрешностью $\pm$ 2—3% колориметрированием окраски соединений I с нингидрином (II) в р-ре в пиридине (III). Хроматограмму погружают в 0,1%-ный р-р II в III, высушивают, вырезают участки окрашенных пятен и вымывают их дважды по 1 *мл* III в течение 10 мин. при 70°.

XUM

Р-р разбавляют III до 2 *мл* и колориметрируют в капиллярном фотометре (РЖХим 1956, 16494). Хроматограммы можно вымывать также 0,025%-ным р-ром II в III. Окраска подчиняется закону Бера при конц-ии I до 0,03 μмоля. NH_4^+ не мешает. Н. Ч.

65199. **Применение хроматографии и ионофореза на бумаге для разделения анионов. Разделение селенитов, селенатов, теллуритов и теллуратов. Веселый, Шмироус, Вепржек-Шишка** (Použitì chromatografie a intoforesy na papiře k dělenì aniontu. Dělenì seleničitanu, selenanu, telluričitanu a telluranu. Vesely František, Smirous František, Vepřek-Siška Josef), Chem. listy, 1955, **49**, № 11, 1661—1663 (чеш.)

Для разделения селенита (I), селената (II), теллурита (III) и теллурата (IV) калия применена восходящая хроматография на бумаге (ВХБ) при помощи водн. смесей *н*-C_4H_9OH, CH_3OH (IV), C_2H_5OH (V), метилацетата (VI) и этилацетата (VII), а также ионофорез на бумаге (ИБ) между стеклянными пластинками по Ледереру и Варду (Anal. chim. acta, 1952, **6**, 355) при разнице потенциала 7,5 *в/см*. В-ва, разделенные на бумаге ватман № 1, выявлялись обрызгиванием 10%-ным р-ром KJ, подкисленным соляной к-той. Иод, появившийся на бумаге вследствие окисляющего действия воздуха, удалялся щел. 10%-ным р-ром $Na_2S_2O_3$. Лучшие результаты при ВХБ получены при применении смеси V-IV-1,95 н. HNO_3 (VIII) (30 : 70 : 100), причем получены R_F: I 0,79, II 0,92, III 0,67, IV 0,0. Наименьшие определяемые кол-ва I и IV 0,5 γ, II и III 2—2,5 γ. Для разделения можно также применить смесь 25 *мл* VI, 75 *мл* IV и 100 *мл* VIII или 25 *мл* VII, 75 *мл* V, 100 *мл* VIII. При ИБ разделение указанных анионов происходит через 1 час при применении 0,4 н. Na_2SO_4 как электролита. В 0,1 н. H_2SO_4 разделение наблюдается уже через 20 мин., за исключением I и IV, подвижность которых почти нулевая (стандартные неэлектролиты — $Hg(CN)_2$ и глюкоза); Te (6+) продвигается в данном случае к катоду. J. V.

65200. **Хроматографическое разделение и определение насыщенных монокарбоновых кислот C_1 — C_{10} и дикарбоновых кислот C_{11} — C_{16} с прямой цепью. Коркоран** (Chromatographic separation and determination of straight-chain saturated monocarboxylic acids C_1 through C_{10} and dicarboxylic acids C_{11} through C_{16} Corcoran Geraldine B.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 168—171 (англ.)

При анализе смесей монокарбоновых к-т C_1 — C_{10} и дикарбоновых к-т C_{11} — C_{16} применяют распределительную хроматографию. Для приготовления колонки смешивают 22 *мл* 2*M* р-ра глицина с соответствующим pH (буферный р-р с pH 2 получают добавлением 0,5 н. HCl к части р-ра глицина, для pH > 6,5 добавляют конц. NaOH; на каждые 150 *мл* глицина добавляют каплю 50%-ного р-ра хлорида триметилоктадециламмония) с 25 *г* кремневой к-ты, обработанной 24—36 час. 10 н. HCl (во избежание адсорбции органич. к-т), промытой и высушенной в вакууме над P_2O_5. После 5 мин. перемешивания вводят смесь C_4H_9OH-$CHCl_3$ (1 : 99); полученный влажный шлам уплотняют стеклянной палочкой. Вводят ⩽35 *мг* смеси к-т и собирают фракции по 400 капель (или 10 *мл*); колонку промывают, наполняют тем же р-рителем и прилагают давление (N_2) 0,14 *кГ/см*²; скорость истечения 6 капель в 1 мин. Для вымывания применяют по 200 *мл* р-ров, содержащих 1, 10 и 25% C_4H_9OH в $CHCl_3$. Собирают 60 фракций и титруют каждую в токе N_2 ∼ 0,03 н. р-ром NaOH в абс. CH_3OH (индикатор 1%-ный р-р *м*-крезолового пурпурного в 95%-ном CH_3OH). Для разделения монокарбоновых к-т употребляют 3 колонки с pH 2; 8,4 и 10, для разделения дикарбоновых — 2 колонки с pH 8,5 и 9. Средняя погрешность при титровании фракции 0,0016 *мл*. М. П.

65201. **Определение жирных и галоидированных органических кислот методом хроматографии на бумаге. Хашми, Каллис** (Paper chromatography of fatty acids and halogenated organic acids. Hashmi M. H., Cullis C. F.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 4, 336—338 (англ.; рез. нем., франц.)

При разделении и анализе летучих жирных и галоидированных органич. к-т методом хроматографии на бумаге ватман № 4 в качестве р-рителя применяют смесь C_3H_7OH-конц. NH_4OH (70 : 30). Проявленные хроматограммы опрыскивают слабо щел. р-ром универсального индикатора B. D. H. (pH 9,5). Жирные к-ты обнаруживаются в виде красных пятен на синем фоне. Для открытия иодсодержащих к-т проявленные хроматограммы выдерживают 5—10 сек. в камере с разб. газообразным Cl_2. К-ты обнаруживаются в виде желтых пятен на белом фоне. Для открытия бромсодержащих к-т хроматограммы опрыскивают 0,1%-ным р-ром флуоресцеина в 75%-ном C_2H_5OH и выдерживают 5 сек. в камере с Cl_2. К-ты обнаруживаются в виде красных пятен на почти белом фоне. Приведены значения R_f для ряда к-т. Во избежание образования растянутых пятен, затрудняющих определение R_f, кол-во к-ты, наносимой на бумагу, не должно превышать 50—100 γ. Для проявления достаточно ∼ 18 час. Б. Т.

65202. **Применение хроматографического метода анализа в решении некоторых вопросов судебной химии. Провоторова Л. М.** В сб.: Вопр. судебно-мед. экспертизы. Вып. 2. М., Госюриздат, 1955, 121—130

Разработана методика качеств. хроматографич. анализа алюминиевой бронзы БрА5 и мельхиора Мн19 в виде сплошных и послойных хроматограмм, описано разделение и определение Ni и Cu при совместном присутствии; показаны перспективы применения метода в практике судебной химии. А. З.

65203. **Применение фильтровальной бумаги в аналитической химии. VII. Определение анионов методом хроматографии на бумаге. 2. Накано** (クロマトグラフ法による無機陰イオンの分析. その 2. 濾紙による分析化學の研究. 第 7 報. 仲野尙一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 1, 71—73 (япон.)

Изучено поведение Na-, K- и NH_4-солей различных анионов хроматографией на фильтровальной бумаге с 80%-ным C_2H_5OH в качестве р-рителя. Для разбавления C_2H_5OH применяли также 1 н. р-ры KOH, NaOH, CH_3COOH и 28%-ный р-р NH_4OH. Приведены полученные хроматограммы. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 25918.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14. K. Yamasaki.

65204. **Применение хроматографии на бумаге в органической химии. Эймс** (Application of paper chromatography to organic chemistry. Ames Stanley R.), Organ Chem. Bull., 1955, **27**, № 3, 1—6 (англ.)

Приведена классификация хроматографич. методов анализа; описана методика хроматографирования на бумаге; указаны некоторые типичные подвижные р-рители и отмечено влияние полярности р-рителей и их способности к образованию водородной связи на эффективность разделения смесей. Описано разделение смесей неполярных органич. в-в хроматографией на бумаге с обращением фаз. При этом способе хроматографирования бумагу пропитывают парафином, силиконами или каучуковым латексом, повышая ее сродство к менее полярному р-рителю, который служит в качестве неподвижного р-рителя; подвижным р-рите-

ХИМ

лем является вода (полярный р-ритель). Кратко рассматриваются способы идентификации и колич. оценки хроматографированных компонентов смеси. Н. П.

65205. Хроматографический метод анализа газов и паров. Р у н (La méthode chromatographique d'analyse des gaz et vapeurs. R o u i t C h.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, **11**, № 2, 213—230 (франц.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 35 назв. А. Б.

65206. Хроматографический полумикроанализ газов. XI. Прямое определение отдельных олефинов в газах. Я н а к, Р у с е к (Chromatografická semimikroanalysa plynů. XI. Přímé stanovení jednotlivých olefinů v plynech. J a n à k J a r o s l a v, R u s e k M i r o s l a v), Chem listy, 1955, **49**, № 2, 191—199 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 4, 923—932 (нем.; рез. русс.)

Для определения небольших кол-в олефинов (I) в газах предложено поглощать I 0,25 *M* р-ром $Hg(ClO_4)_2$ (II) в 2 *M* $HClO_4$. Анализируемый газ проходит со скоростью 250—300 *мл / мин* через абсорберы с т-рой от —1 до —5°, содержащие поглотительный р-р (20 *мл* 0,25 *M* р-ра II в 2 *M* $HClO_4$ и 1—2 *мл* *н*-C_4H_9OH). I переводят в азотометр добавлением 15 *мл* 2 *M* $MgCl_2$ и пропусканием CO_2 при т-ре 60—80°. Погрешность определения этилена и его гомологов составляет 10^{-5} об.%. При конц-ии I 0,1% определение производят в спец. циркуляционном приборе; при употреблении 10—200 *мл* газа погрешность составляет 10^{-2} об. % (абсолютных). После отсчета кол-ва I в азотометре производят их хроматографич. разделение на колонках (диам. 7, длина 220 *мм*) силикагеля В при скорости 0,7 *мл / сек*. Вымывание этилена производят при 20°, а пропилена и бутиленов при 60°. При хроматографировании смесей, содержащих большое кол-во изобутилена, наблюдалась его частичная полимеризация на поверхности адсорбента, а также восстановление Hg^{2+} до Hg^{+}. Приведены хроматографич. спектры для I при 20, 60 и 80°, а также результаты анализа коксовых газов, газов крекинга, медицинского циклопропана и других газов. Сообщение X РЖХим 1956, 61801. Н. Т.

65207. Электролиз при контролируемом потенциале. Ф у д з и н а г а, М у т о (定電位電解法 · 藤永太一郎, 武藤義一), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 5, 321—332 (япон.)

Обзор. А. Б.

65208. Определение точки перегиба при потенциометрическом титровании методом концентрических дуг. Т а б с (Determination of potentiometric titration inflection point by the concentric arcs method. T u b b s C h a r l e s F.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 10, 1670—1671 (англ.)

Для определения точки перегиба кривой потенциометрич. титрования при использовании приборов, регистрирующих зависимость между потенциалом и кол-вом титрованного р-ра, предложен способ, основанный на использовании прозрачного шаблона, на который нанесены концентрич. дуги. Шаблон накладывают на участок кривой с обращенной книзу выпуклостью, выбирая дугу, совпадающую с кривой в большинстве точек, наносят в центре (отверстие в шаблоне) точку и повторяют описанную процедуру для участка кривой с обращенной книзу вогнутостью. Между двумя полученными точками проводят прямую, пересекающую указанную кривую в искомой точке перегиба. Описанный способ дает хорошую точность; приведены результаты титрования Br^- и Cl^-. Визуальный метод дает значительно менее точные результаты. Т. Л.

65209. Применение нового способа электрометрического титрования. Е н ц ш, М е н ц е (Anwendung eines neuen elektrometrichen Titrationsverfahrens. J e n t z s c h D., M e n d e R.), Chem. Technik, 1954, **6**, № 5, 255—260 (нем.)

Конденсаторным методом электрометрич. титрования (Delahay P., Analyt. chim. acta, 1947, **1**, 19; Bull. Soc. chim. Belgique, 1947, **56**, 7; Analyt. Chem., 1948, **20**, 1221) определен Cl^- в р-рах, содержащих тяжелые металлы. Титрованию описанным способом мешают лишь Pb и Mn (7+) в форме $KMnO_4$. Погрешность составляет 0,4—0,7%. Осуществлено титрование Zn и Fe. Подтверждено, что при повышении емкости конденсатора погрешность титрования возрастает, при емкости конденсатора 250 *μф* погрешность определения Fe составляет + 0,6%, при 100 *μф* + 0,5%. Линейная зависимость между силой тока и емкостью конденсатора имеет место в узком интервале емкости (при определении Fe емкость конденсатора не должна существенно превышать 250 *μф*). Конденсаторный метод применим во всех случаях потенциометрич. титрования при достаточно большом скачке потенциала в конечной точке. Метод применим для анализа технич. р-ров. Т. Л.

65210. Оптимальные условия работы автоматической системы для непрерывного кулометрического титрования. 2. Я м а м о т о, Т а к а х а с и, Я м а с и т а (連續電量分析裝置の研究. 第2報. 山本啓太, 高橋昭, 山下熙), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1955, **5**, №7, 347—351 (япон.; рез. англ.)

Автоматическая контрольная система для таких р-ций, как электролиз, окисление — восстановление или нейтр-ция, сведена к эквивалентной электрич. цепи. Контроль осуществляется с помощью отрицательной обратной связи. Усилители постоянного тока связаны с системой сервомоторов. Оптимальные условия обсуждены с учетом сопротивления, емкости, индуктивности в зависимости от скорости течения образца, объема и выдержки (времени). Сообщение I см. РЖХим 1956, 32939 В. К.

65211. Общий метод электрохимического титрования с помощью двух изометаллических поляризованных микроэлектродов. Аналитические применения. Д ю б у а, А ш у э р т, В а л и ш (Sur une méthode générale de titration électrochimique à l'aide de deux microélectrodes isométalliques et polarisées. Applications analytiques. D u b o i s J a c q u e s É m i l e, A s h w o r t h M i c h e l, W a l i s c h W a l t e r), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 11, 1452—1455 (франц.)

Метод поляризованных электродов, заменяя потенциометрич., кондуктометрич., амперометрич. и другие методы электрохим. анализа, позволяет выполнять различные определения с помощью одного прибора и одной и той же пары микроэлектродов. Прибор рассчитан на 5 различных чувствительностей, причем каждой соответствуют следующие изменения потенциала электродов: 5; 1; 0,5; 0,25 и 0,125 *в*. В неорганич. анализе метод использован для определения коэфф. активности NaOH, HCl и $AgNO_3$, для титрования $CaCl_2$ + + $MgCl_2$ комплексоном III, для титрования ацетата свинца щавелевой к-той или бихроматом калия, для доказательства образования основных солей Ni и Zn, для аргентометрич. определения KJ + KBr при их одновременном присутствии, для определения воды по Фишеру. В органич. анализе метод дает очень хорошие результаты при бромометрич. определении двойных этиленовых связей. Он использован также для титрования аминов диазотированием, для титрования фенилгидразина в метанольном р-ре, для титрования карбонильных групп по образованию оксимов. Метод может быть использован для изучения кинетики медленно протекающих р-ций, напр., взаимодействия между резорцином и Br_2. Метод дает хорошие результаты при титровании разб. и мутных р-ров. Н. П.

65212. Потенциометрическое титрование в жидком аммиаке. IX. Восстановление иодидов цинка, кадмия и ртути. Уотт, Джентайл (Potentiometric titrations in liquid ammonia. IX. Reduction of iodides of zinc, cadmium and mercury. Watt George W., Gentile Philip S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5462—5465 (англ.)

Пользуясь ранее описанным методом (Часть VIII, РЖХим, 1956, 57640), установлено, что при потенциометрич. титровании р-ром К в жидком NH_3 иодиды Zn, Cd и Hg (2+) восстанавливаются до свободных металлов. В продуктах восстановления ZnJ_2 и CdJ_2 рентгенографич. методом обнаружены, кроме того, ZnO и $Cd(OH)_2$, образующиеся, повидимому, в результате вторичных р-ций. Промежуточное 1-валентное состояние для перечисленных металлов не обнаружено. При наличии благоприятных условий для образования интерметаллич. соединений (высокое отношение восстановитель: соль) идентифицированы KCd_3, KHg и KHg_2. При взаимодействии KHg_2 с HgJ_2 образуется ярко-желтый осадок, устойчивый на воздухе и в воде при 18—20°. KZn_4 выделить не удалось, что объясняется малой скоростью р-ции между Zn и K благодаря низкой конц-ии р-ров K. Н. П.

65213. Теоретическое изучение высокочастотного титрования. Накано (抵抗型高周波滴定装置による滴定例．濃度による滴定曲線の變化の例　中埜邦夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 5, 494—498 (япон.)

Обсуждена зависимость между формой кривых ВЧ-титрования и конц-ией. Опыты вели с титриметром, работающим по принципу изменения сопротивления.

Chem. Abstrs. 1954, **48**, № 22, 13520. K. Yamasaki.

65214. Амперометрическое определение тяжелых металлов меркаптобензтиазолом. Чигалик, Кудрновская-Павликова (Polarometrické stanovení těžkych kovů merkaptobenzothiazolem. Číhalík Jaroslav, Kudrnovská-Pavlíková Eva), Chem. listy, 1955, **49**, № 11, 1640—1645 (чеш.)

Свинец (2—10 *мг* в 20 *мл*) может быть определен амперометрически титрованием ~ 0,05 *M* спирт. р-ром меркаптобензтиазола (I) в присутствии ацетатного буферного р-ра (pH 3—7). Средняя погрешность ± 0,52%. Pb можно также титровать в щел. р-ре в присутствии 0,5 *M* KNO_3 с погрешностью ± 0,66%; не мешают Ag, Hg, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Fe, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Ca, Sr, Ba. Аналогичное титрование Co (4—16 *мг*/20 *мл*) в ацетатных буферных р-рах (pH 3—6) может быть произведено с погрешностью ± 0,51%. Ag следует осадить в виде AgCl, а при наличии меди проводить титрование Cd в присутствии KCN. 1 *мл* 0,05 *M* I соответствует 5,18275 *мг* Pb или 2,81025 *мг* Cd. Н. Т.

65215. Методы спектрального анализа растворов. Писарев В. Д., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 462—465

Обзор советских и некоторых иностранных работ. Библ. 51 назв. К. Д.

65216. О точности спектрального анализа по методу прикатодного слоя. Хольдт (Zur Genauigkeit der Glimmschichtmethode (cathode arc layer). Holdt Gottfried), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 311—318 (нем.; рез. англ., франц.)

Использованию обогащающего действия прикатодного слоя при колич. определении следов примесей мешает неравномерность выгорания катода. Для устранения этого предложено вращение катода вокруг его оси. Проведено сравнение точности определений Sn в Nb и Ti, Mo, V, Cr, Mg, Sb и Mn в Al_2O_3 при неподвижном и вращающемся катоде. Во всех случаях при вращающемся катоде получено уменьшение колебаний интенсивности исследованных линий и в большинстве случаев достигнуто повышение точности анализа в 1,5—2 раза. Спектры фотографировались на спектрографе Q-24. Увеличенное изображение прикатодного слоя диафрагмировалось прямоугольной промежуточной диафрагмой высотой 5 *мм*. 1 вес. ч. пробы перемешивалась с 5 вес. ч. угля. Смесь набивалась в отверстие нижнего электрода дуги. Диам. отверстия 1,4 *мм*, глубина 6 *мм*. Сила тока дуги 10*а*. Скорость вращения нижнего электрода 100 об/мин; экспозиция продолжается до полного выгорания пробы. В. Б.

65217. О чувствительности спектрального анализа. Лаффоли (Über die Nachweisgrenze in der Spektralanalyse. Laffolie Herbert de), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 304—310 (нем.; рез. англ., франц.)

Ограничение чувствительности обнаружения в спектральном анализе наступает из-за наложения непрерывного излучения (фона) на спектр исследуемого в-ва. При фотографич. регистрации спектра предел обнаружения зависит от свойств фотоэмульсии. Из-за зернистости в структуре эмульсии наблюдаются колебания почернений на отдельных участках равномерно освещенных фотопластинок. Показано наличие оптимального времени проявления, при котором эти колебания будут минимальны для данного сорта эмульсии, проявителя и режима проявления. Колебания величин почернений возрастают с ростом почернений, особенно быстро для величин $S > 1{,}0$. Зависимость множителя, характеризующего величину колебаний логарифма интенсивности двух линий, от разности логарифмов интенсивностей линии и фона представлена графически. Когда интенсивность линии велика по сравнению с фоном, множитель приближается к $\sqrt{2}$, по мере уменьшения интенсивности линии множитель увеличивается сначала медленно, но затем очень резко вблизи поглощения линии фоном. Приводятся данные отношения интенсивности линии к фону, характеризующие пределы чувствительности анализа для разных эмульсий и длин волн. При увеличении длины волны это отношение становится более благоприятным. Оно меняется также для разных эмульсий более чем в 10 раз. Автор считает, что с точки зрения повышения чувствительности спектрального анализа, наиболее благоприятными являются мелкозернистые малочувствительные эмульсии. В. Б.

65218. Спектральный анализ по стандартным градуировочным графикам. Фишман И. С., Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 1955, **115**, № 12, 41—56

При отсутствии комплекта эталонов колич. анализ сплавов возможен по одному эталону при известном угловом коэфф. (tg α) стандартного градуировочного графика (СГ). tg α находится по СГ, полученному по нескольким эталонам с учетом фона, при разработке методики в какой-либо лаборатории. Величина tg α точно воспроизводится при анализе в не очень широкой области конц-ий и при правильном составе эталонов, контролируемом совпадением tg α для твердых эталонов и для их р-ров. Экспозиция должна быть в пределах горизонтального участка кривой обыскривания. Предполагается, что самопоглощение линии зависит только от ее интенсивности. Величина tg α не зависит от особенностей генератора. При анализах по одному эталону интенсивности аналитич. линий должны быть близкими к интенсивностям при построении СГ. Для этого устанавливается «стандартная дуга» переменного тока между медными электродами при строго определенных условиях. Равенство интенсивностей какой-либо линии Cu и аналитич. линии при какой-то конц-ии, установленное при получении СГ, позволяет в любой

лаборатории устранить влияние самопоглощения на $\operatorname{tg}\alpha$. Г. К.

65219. Расчет ошибок спектрального анализа по текущим измерениям. II. Фишман И. С., Столов А. Л., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1955, 115, № 12, 57—71

Сделан математич. анализ погрешностей определения по методу 3 эталонов (Сообщение I, РЖФиз, 1955, 15618). Получено выражение: $m_c/c = m\ln 10/y\cdot\sqrt{1+[\Sigma(t_x-t_i)]^2/[n\Sigma t_i^2-(\Sigma t_i)^2]}$, где m_c/c — среднеквадратичная относительная погрешность определения, m — среднеквадратичная погрешность в оценке ΔS для данного анализируемого образца, $t_i = \lg c_i$ — логарифм конц-ии i-го эталона, t_x — то же для анализируемого образца, n — число эталонов, $y = a$ — угловой коэфф. ур-ния градуировочного графика, $\Delta S = a\lg c + b$. Помимо непосредственного применения для расчета ошибок, приведенная ф-ла позволяет сделать общие выводы, имеющие значение для практики спектрального анализа. Миним. ошибка анализа имеет место при расположении эталонов по краям интервала конц-ий, симметрично относительно середины. Ошибка определений увеличивается от середины к краям рабочего интервала конц-ий. При двукратной съемке спектров увеличение числа эталонов свыше 6—7 мало снижает погрешность анализа. Рациональнее снимать меньшее число эталонов, но увеличивать кратность их съемки. Повышение кратности съемки пробы более эффективно в снижении погрешности, чем повышение кратности съемки эталонов. На основании математич. анализа погрешностей метода 3 эталонов и метода контрольного эталона делается заключение о большей точности последнего. Е. Г.

65220. Спектральный анализ с вращающимся электродом. Пальяссоти (Spectrochemical analysis with the rotating electrode. Pagliassoti J. P.), Appl. Spectroscopy, 1955, 9, № 4, 153—154, 156—158 (англ.)

Для определения металлов в водн. р-рах, маслах, суспензиях различных в-в пробу вводят в искровой разряд с помощью вращающегося электрода. Графитовый диск диам. 12 *мм* и толщиной 3 *мм* вращают со скоростью 5 об/мин. Вал электрода изготовляют из графита или из нержавеющей стали. Искровой промежуток обдувают газом (10 *л/мин*) со стороны щели спектрографа. Это уменьшает самообращение линий, при соответствующем выборе газа увеличивает чувствительность и уничтожает циановые полосы. Спектры возбуждают в высоковольтной искре или, если нужна высокая чувствительность, в низковольтной искре (35 *мкф*, 410 *мкгн*, 50 *ом*, 940 *в*). Применен спектрограф с решеткой типа ARL с дисперсией 5,2 А/*мм* в первом порядке. В водн. среде определяют Al, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, Si, Sn, Ti, V, Zn. Внутренним стандартом служит галлий. Ошибка анализа ~ 3%. В маслах определяют Al, Ba, B, Cr, Cu, Fe, Pb, Mo, P, Si, Ag, Sn. Внутренний стандарт — никель. Эталоны готовят добавлением металлорганич. соединений к свободному от примесей маслу. Ошибка анализа 2—3%. Чувствительность определения металлич. примесей в масле при использовании низковольтной искры $1\cdot10^{-5}$—$5\cdot10^{-5}$%. Для увеличения чувствительности с высоковольтной искрой вращающийся электрод пропитывают Li_2CO_3, а образец разбавляют CCl_4. Б. Л.

65221. Разработка методов количественного спектрального анализа горных пород и минералов. Клер М. М., Тимонина З. Г., Сб. науч.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 135—137

Пробу (20 *г*) помещают слоем 5—6 *мм* толщиной на алюминиевую пластинку, двигающуюся со скоростью 1,5 *см/мин* вдоль оптич. оси спектрографа. Угольные электроды располагаются над пластинкой горизонтально и слегка касаются пробы. Под пластинкой помещают магнит. Спектр возбуждают дугой переменного тока при дуговом промежутке 8 *мм* и силе тока 15 *а*. При экспозиции в 7 мин. на большом кварцевом спектрографе возможно колич. определение молибдена, начиная с 0,0001%, и Pb с 0,0005% по линиям: Mo 3170,35 и Pb 2833,07 А. Внутренний стандарт — Cd. Г. К.

65222. Спектральноаналитическое определение малых включений в минералах посредством высокочастотного возбуждения. Маухер, Ауэрхаммер (Spektralanalytische Bestimmung kleiner Einschlüsse in Gesteinen mittels Hochfrequenzanregung. Maucher A., Auerhammer S.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 401—405 (нем.; рез. англ., франц.)

Для возбуждения спектра предложен генератор, представляющий комбинацию высокочастотного искрового генератора с источником напряжения постоянного тока и стабилизатором. Генератор позволяет работать с дугой постоянного тока при силе тока до 30 *а*, со смешанным разрядом дуги постоянного тока и искровыми импульсами, с высокочастотной искрой мощностью от 20 до 150 *ва*. Спектры включений возбуждают непосредственно со шлифа. Противоэлектродом служит Pt-проволока диам. 0,5 *мм*. Применен спектрограф с диффракционной решеткой с дисперсией 5,5 А/*мм*. Высокая интенсивность спектра обеспечивалась резким изображением искры на щели спектрографа. Лучшие результаты получены при использовании высокочастотной искры мощностью 30—50 *вт* и силе тока 10—30 *ма*. Экспозиция 30—50 сек., диам. пятна поражения до 1 *мм*, глубина кратера менее диаметра. Для уменьшения диам. поражения рекомендуют покрывать пробу слюдой с точечным отверстием. В. Б.

65223. Спектральное определение следов элементов с предварительным обогащением электролизом. Зейт, Гремм (Spektralanalytischer Spurennachweis nach Anreicherung durch innere Elektrolyse. Seith W., Gremm W.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 339—342 (нем.; рез. англ., франц.)

Определяют Bi, Pb, Pd, Sn и Tl в чистом Zn и Zn-сплавах в интервале конц-ий 0,01—0,0001% и Pb в Fe в области 0,1—0,0001%. При анализе Zn и Zn-сплавов 0,5—2 *г* образца растворяют в разб. HCl и в течение 7 сек. осаждают примеси на стержне из чистого Zn диам. 6 *мм*. Спектры возбуждают в дуге переменного тока при винтообразном передвижении нижнего электрода, верхний электрод из Al. Внутренним стандартом при анализе сплавов служит Cu, для Zn — Ni. Ошибка анализа 5—10%. Для определения Pb в Fe 1 *г* Fe растворяют в 10 *мл* HNO_3 (1 : 1). Для получения равномерного осадка к 20 *мл* исследуемого р-ра добавляют 15 *мл* р-ра, состоящего из 135 *г* NH_4Cl, 250 *г* CH_3COONa, 7 *г* $NH_2OH\cdot HCl$, 3 *г* желатины в 500 *мл* воды. 0,5 *мг* Sn добавляют к р-ру в качестве элемента сравнения. Электролитич. осаждение Pb производят в течение 3 час. на Cd-стержни диам. 5 *мм*, содержащие не более 0,05% Pb. Спектры возбуждают в искре от генератора Фейсснера при винтообразном вращении Cd-электрода со скоростью 30 об/мин; противоэлектрод — уголь. Применен спектрограф Fuess 110 M, экспозиция — 20 сек. Аналитич. пары линий: Pb 2823,19—Sn 2873,58 и Pb 2833,07 — Sn 2813,58 A. Ошибка для конц-ии Pb 0,001% составляет ~ 9%. Продолжительность анализа — 5 час. Б. Л.

65224. Анализ удобрений и растительной золы с применением внутреннего стандарта при дуговом возбуждении спектров. Ортел (Internal standards in arc excitation of soil and plant ash. Oertel

ХИМ

A. C.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, **6**, № 4, 467—475 (англ.)

Обсуждаются теоретич. факторы, обусловливающие точность спектрального анализа с использованием внутреннего стандарта. Обозначая через I_a и I_c интенсивности аналитич. пары линий и используя $\lg I_a/I_c = \lg I_a - \lg I_c$ по аналогии с алгебраич. выражением для квадрата разности, выражают квадратичную ошибку определения $\lg I_a/I_c (\Delta \lg I_a/I_c)$ следующим ур-нием: $(\Delta \lg I_a/I_c)^2 = (\Delta \lg I_a)^2 + (\Delta \lg I_c)^2 - 2r(\Delta \lg I_a)(\Delta \lg I_c)$, где r — коэфф. корреляции, являющийся мерой однозначности в распределении ошибок для $\lg I_a$ и $\lg I_c$. Напр., для случая $\Delta \lg I_a = \Delta \lg I_c$ вытекает, что $\Delta \lg I_a/I_c = \sqrt{2(1-r)}\, \Delta \lg I_a$ и, очевидно, что $\Delta \lg I_a/I_c = 0$ при $r = 1$, когда ошибки в определении $\lg I_a$ и $\lg I_c$ взаимно уравновешиваются, и $\Delta \lg I_a/I_c = 2\Delta \lg I_a$ при $r = -1$ (ошибки складываются). В общем случае для различных $\Delta \lg I_a$ и $\Delta \lg I_c$ существенно соотношение этих ошибок $(\Delta \lg I_a/\Delta \lg I_c = R)$. Приведена таблица теоретич. значений $\Delta \lg I_a/I_c$ для различных r и R. Результаты сравниваются со средней квадратичной ошибкой для $\lg I_a$ при многократном определении. Применение внутреннего стандарта целесообразно в случае, когда $r > 0{,}8$ и R близко к 1. Эксперим. проверка проводилась на 24 образцах золы и 68 образцах удобрений с возбуждением спектров в дуге постоянного тока с графитовыми электродами. Спектрограф *E*-492. Показано, что коэфф. корреляции r определяется сходством сравниваемых элементов по летучести и потенциалам возбуждения линий и мало зависит от расстояния в спектре между соответствующими линиями. Для многих аналитич. пар, использованных ранее в спектральных работах, применение внутреннего стандарта уменьшает точность анализа по сравнению с анализом без внутреннего стандарта при соответственно равном числе определений. Б. Л.

65225. **Спектральное определение следов элементов в почвах. Шюллер** (Über die Bestimmung der Spurenelemente in der Agrikulturchemie. S c h ü l l e r H.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 393—400 (нем.; рез. англ., франц.)

При определении следов элементов в удобрениях, фураже, растениях озоляют образцы с последующим растворением в HCl. При определении следов элементов в почвах применяют экстрагирование хлороформом для извлечения Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Mo, V, Cr, Pb, Sn, Ti. К 100 *г* почвы добавляют 500 *мл* CH_3COONH_4 и при контроле pH определяемые элементы экстрагируют встряхиванием со 100 *мл* хлороформа. Хлороформ отгоняют, осадок озоляют и растворяют в 1 *мл* HCl. Обогащенный концентрат анализируют с применением вращающегося дискового электрода из чистого угля, диам. 10 *мм*. Спектр возбуждают в конденсированной искре генератором Фейсснера (12 500 *пф*; 0,8 *мгн*). Спектрограф фирмы Хильгер E-492, аналитич. промежуток 3 *мм*. В качестве элемента сравнения взято Fe, добавляемое к концентрату для почв, богатых Fe, Cd. Определяемые кон-ции в % и аналитич. пары линий: 0,1—1,0 Mn 2933, 2939, 2949— Fe 2948; 0,005—0,05 Cu 3247 — Fe 3226; 0,01—0,1 Zn 3345 — Fe 3407; 0,001—0,01 Ni 3415 — Fe 3407; 0,0001—0,001 Co 3405, 3453 — Fe 3407, 3444; 0,0001—0,001 V 3102, 3185 — Fe 3226 A. Обнаружена зависимость результатов анализа от присутствия посторонних элементов. Градуировочные графики в координатах $\Delta S - \lg C$ прямолинейны. Результаты анализа не дают точного представления о содержании следов элементов в почве ввиду неопределенности степени экстрагирования. Л. Б.

65226. **К вопросу о влиянии состава пробы при пламенной спектрометрии. Фишер, Дойва** (Zum Problem der Partner bei der Flammenspektrormetrie. F i s c h e r J., D o i w a A.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 353—361 (нем.; рез. англ., франц.)

Изменение состава пробы может привести к ошибкам до 100% и более. Поэтому при анализе должны учитываться помехи, возникающие в результате изменения процессов в пламени, и помехи от вторичных факторов: изменение величины паразитного света, вязкости, кол-ва р-ра, поступающего в пламя, и т. д. Экспериментально установлено, что фосфаты понижают эмиссию почти всех элементов. Не возбуждающиеся в пламени катионы также всегда уменьшают излучение. Влияние H^+ не пропорционально его конц-ии. Эмиссия сохраняется постоянной в широком интервале конц-ий H^+. Этот ион устраняет мешающее влияние других компонентов. Излучающие катионы почти всегда повышают эмиссию. С возрастанием т-ры эмиссия Li возрастает, Na остается постоянной, у тяжелых щел. металлов излучение понижается с возрастанием т-ры и тем сильнее, чем больше ат. вес. Для Rb и Cs с понижением т-ры влияние других щел. металлов уменьшается. Повышение конц-ии Rb и Cs действует так же, как понижение т-ры. Ошибки определения Rb и Cs в области конц-ий от 10 до 100 *мг/л* меньше, чем в области 1—10 *мг/л*. Наоборот, при определении Li ошибки за счет влияния примесей в области конц-ий 1—10 *мг/л* меньше, чем в области 10—100 *мг/л*. Т. Г.

65227. **О физических основах точного рентгеноспектрального анализа. Кастен, Декан** (Sur les bases physiques de l'analyse ponctuelle par spectrographie X. C a s t a i n g R a y m o n d, D e s c a m p s J a c q u e s), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 4, 304—317 (франц.)

Обсуждены физ. обоснования различных операций при точном рентгеноспектральном анализе и произведены измерения для эксперим. оценки распределения глубины характеристич. эмиссии антикатода и относительной значимости вторичной эмиссии флуоресценции, возбуждаемой сплошным спектром. Установлено, что вторичная эмиссия флуоресценции может быть определена в большинстве случаев с достаточной точностью и составляет $(1 - c_A)\, k\, P_A$. При $c_A < 1$ погрешность становится значительной (c_A — конц-ия элемента A, k — отношение атомных номеров осадка и элемента A, P_A — доля вторичного излучения в характеристич. эмиссии элемента A). Т. Л.

65228. **Инфракрасный анализ. Райт** (Infrared analysis — a progress report on an advancing method. W r i g h t N.), Appl. Spectroscopy, 1955, **9**, № 3, 105—111, 113—118 (англ.)

Обзор и полемич. статья. Л. В.

65229. **Использование радиоактивности в аналитической химии. Гётте** (Anwendung der Radioaktivität in der analytischen Chemie. G ö t t e H a n s), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 27—42 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор некоторых аналитич. применений и теоретич. основ методов: радиоактивных индикаторов, изотопного разбавления и радиоактивационного анализа. Н. П.

65230. **Радиоактивационный анализ. Сайто** (放射化分析・齋藤信房), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 4, 252—262 (япон.)

Обзор. А. Б.

65231. **Применение масс-спектроскопии в аналитической химии. Хинтенбергер** (Anwendung der Massenspektroskopie in der analytischen Chemie.

Hintenberger H.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 71—90 (нем.; рез. англ., франц.)

В обзоре приведены основные сведения о приборах, применяемых в масс-спектроскопии (МС). Наиболее тщательно разработано применение МС для анализа газов, напр. смесей углеводородов (CH_4, C_2H_6, C_3H_8), для колич. определения благородных газов, напр. криптона и ксенона, образующихся при расщеплении уранового ядра. Метод МС значительно превосходит по быстроте другие методы анализа и позволяет обойтись 10^{-4}—10^{-5} *мл* анализируемого газа. С помощью спец. мер удается определить 10^{-13} *мл* благородного газа в 10^{-3} *мл* газовой смеси. С применением высокочастотной искры и масс-спектрографа с двойной фокусировкой определяют ничтожные кол-ва примесей или добавок в твердых в-вах. МС применяют для определения Cr и Ni в спец. сталях и для определения 10^{-3}—10^{-5}% легких элементов (от Li до Mg включительно) в уране. Открываемый минимум для этих элементов варьирует от $0{,}4 \cdot 10^{-10}$ (для Li) до $8 \cdot 10^{-10}$ *г* (для С). Применением термич. ионного источника и вторично-электронного усиления достигается понижение открываемого минимума для Rb до 10^{-16} *г*. Точные результаты анализа малых кол-в в-ва дает метод изотопного разбавления. Метод с успехом использован для колич. определения аминокислот в сложных органич. смесях, для выполнения элементарного анализа и для определения ничтожных кол-в в-в, образующихся при радиоактивных превращениях. Этот метод применен для определения $5 \cdot 10^{-9}$ *г* урана в метеоритах. Н. П.

65232. Применение масс-спектрометра для идентификации органических соединений. Бейнон (The use of the mass spectrometer for the identification of organic compounds. Beynon J. H.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 437—453 (англ.; рез. нем., франц.)

Обзор состояния методов масс-спектрального анализа. Н. П.

65233. Анализ дымовых газов при помощи модифицированного прибора Гальдана. Симпсон (The analysis of flue gases with a modified Haldane apparatus. Simpson R. M.), Chemistry and Industry, 1954, № 46, 1415—1416 (англ.)

Прибор Гальдана, предназначенный для анализа рудничного воздуха, слегка модифицирован для анализа дымовых газов, содержащих ~ 8% CO_2, 7% CO, 10% H_2 и ~ 1% O_2 (остальная часть приходится на долю N_2). Пипетка модифицирована путем присоединения к ней двухходового крана и боковой трубки, заполненной 1%-ной H_2SO_4. Все объемы измеряют, пользуясь уравнительной склянкой с разб. к-той; р-р KOH употребляют только для поглощения CO_2. Резервуар с р-ром KOH снабжен предохранительной трубкой для предотвращения разложения р-ра KOH за счет поглощения CO_2 из воздуха. При общем содержании горючих газов $< 20\%$ точность определения может быть повышена при замене воздуха кислородом (сжигают смесь из 16 *мл* анализируемого газа и 5 *мл* O_2); в присутствии CH_4 необходимо измерение остаточного кол-ва O_2. SO_2 присутствует в дымовых газах в низком кол-ве и поэтому не мешает. Воспроизводимость результатов при употреблении модифицированного прибора составляет $\pm$ 0,02% (из расчета на объем пробы). Т. Л.

65234. О расширении области применения прибора Орса в анализе газов. Хунсман (Über eine Erweiterung der Gasanalyse im Orsat-Apparat. Hunsmann W.), Chem.-Ingr.-Techn., 1954, 26, № 8-9, 437—439 (нем.)

Прибор Орса видоизменен путем присоединения двух ловушек емк. по 2 *мл*, охлаждаемых соответственно до — 90 и — 145°. Это дает возможность разделить анализируемую газовую смесь на 3 фракции и определить с достаточной точностью олефины и парафины с 2—4 атомами С. Кол-во анализируемого газа составляет 100 *мл*; для сокращения продолжительности анализа применяют поглотительные пипетки с цилиндрич. пористой перегородкой. Описано определение бутилена и пропилена в смеси, этана в метане; при определении малых кол-в этана или пропана в метане т-ру второй ловушки устанавливают на уровне —161,5°. Видоизмененный прибор Орса применим также для определения паров или газов с низкой летучестью в воздухе или в газах с высокой летучестью. Т. Л.

65235. Усовершенствованный метод анализа газовых смесей в микромасштабе. Буш, Лонраган (An improved method for the analysis of gaseous mixtures on the micro scale. Bush G. H., Lonergan R. J.), Analyst, 1954, 79, № 939, 371—379 (англ.)

Описанные ранее метод и прибор для анализа газовых смесей (Sutton T. C., J. Scient. Instrum., 1938, 15, 133) модифицированы путем замены влажных реагентов, абсорбированных на пористых перлах, сухими реагентами. Приведены способы приготовления сухих перлов ангидрона, асбеста, пропитанного NaOH, желтого P и Pt-держателей. Для анализа достаточно ~ 0,1 *мл* газовой смеси. Т. Л.

65236. Анализ газов при низких давлениях. Кейлесс (The analysis of gases at low pressures. Cayless M. A.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, 7, № 1, 13—16 (англ.)

Описан прибор, изготовленный из боросиликатного стекла, для анализа небольших кол-в газа и их смесей при низких давлениях. Пробы газов (~1 *µмл*) подают под давлением 10^{-6} *мм* рт. ст. Выделяющиеся газы определяют при давлении 10^{-3} — 1 *мм* рт. ст. по физ. характеристикам (упругость паров, диффузия и поглощение). Все испытания производят над Hg. Конденсирующиеся газы и смеси разделяют, пользуясь различием в упругости их паров. При анализе неконденсирующихся газов погрешность ~ 2% (анализ смеси H_2, CO, O_2 и N_2). Т. Л.

65237 К. Новые методы в аналитической химии. Белчер, Вильсон (New methods in analytical chemistry. Belcher Ronald, Wilson Cecil Leeburn. London, Chapman & Hall, 1955, xii, 287 p., ill., 30 sh.) (англ.)

65238 К. Аналитическая химия. Часть 2. Количественный анализ. Для II курса химико-технологических техникумов. Изд. 3-е. Кожухаров (Аналитична химия. Ч. 2. Количествен анализ. За II курс на техникумите по индустр. химия. 3 изд. Кожухаров Митко. София, Нар. просв., 1955, 272 стр., ил., 9.35 лв.) (болг.)

65239 К. Курс аналитической химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. Пенчев, Загорчев (Курс по аналитична химия. 2 переработ. и доп. изд. Пенчев Н. П., Загорчев Б. Н., София, Наука и изкуство, 1955, XVI, 524 стр., ил., 15.80 лв.) (болг.)

65240 К. Лекции по количественному химическому анализу (весовой анализ). Говорка (Přednášky z analytické chemie kvantitativní (gravimetrie). Hovorka Vaclav, za souč. Sykory V., Zatky V. Praha, SNTL, 1955, 309 s., il., 17,80 Kčs. (чеш.) Издание 1953 г. см. РЖХим, 1955, 43210.

65241 К. Количественный анализ. Алексеевский Е. В., Гольц К. К., Мусакин А. П. Перев. с русс. (Analiza cantitativă. Alexeevski E. V., Golţ R. K., Musakin A. P. Trad. din limba rusă. Bucureşti, En. tehn., 1955, 563, p., il., 29, 90 lei) (рум.)

65242 К. Основы аналитической химии. Павкович-Филипович (Osnovi analitičke hemije.

Pavkovič-Filipovič. Zagorka. Beograd, «Naučna knjiga», 1955, 184 str.) (серб.)

65243 К. **Курс аналитической химии. Алексеев В. Н. Перев. с русс.** (Chemia analityczna. Alekseev V. N. Tłum. z ros. Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk, 1955, 448 s., il., 36 zl) (польск.)

65244 К. **Основы качественного химического анализа. Кортус** (Základy analytickej chémie kvalitativnej. Kortus Jozef. Bratislava, SPN, 1955, 134 s., 19 Kčs.) (словац.)

65245 К. **Основы количественного химического анализа. Руководство к практическим занятиям. Кортус, Салфалви** (Základy analytickej chémie kvantitativnej s navodmi do cvičenia. Kortus J., Salfalvi J. Bratislava, SPN, 1955, 179 s., il., 25.30 Kčs.) (словац.)

65246 К. **Основы количественного химического анализа. Кортус, Салфалви** (A mennyiségi kémiai elemzés alapjaj. Kortus Jozef, Salfalvi S., Bratislava. SPN, 1955, 200 s.,27.90 Kčs.) (венг.)

65247 К. **Качественный неорганический анализ. Венгер, Монньє, Рускони** (Analyse qualitative minérale. Wenger Paul-E., Monnier Denys, Rusconi Yvonne. Genève, Georg, 1955, XVIII, 317 p. 25 Fr.) (франц.)

65248 К. **Химический анализ. Том 43. Спектрохимический производственный анализ. Мориц** (Die chemische Analyse. Sammlung von Einzeldarst. auf d. Gebiete d. chem., techn.-chem. u. physikal.-chem. Analyse. Bd 43. Spektrochemische Betriebsanalyse. Moritz Heinrich. Stuttgart, Enke, 1956) (нем.)

65249 К. **Испытание лабораторных реактивов. Ленц** (Laboratóriumi vegyszerek ellenorzo vizsgalata. Lentz Nandor. Budapest, Müszaki Kiado, 1955, 251 l., 23,50 ft) (венг.)

65250 К. **Анализ готовых лекарственных форм. Перельман Л. М., Бродский Б. А. Перев. с русс.** (Gyógyszerkészitmények analizíse. Perelman Ja. M., Brodszkij B. A. Ford. oroszból. Budapest, Muvelt Nep, 1955, 478 l., ill., 100 ft.) (венг.)

65251 Д. **Оценка некоторых родственных гетероциклических соединений в качестве аналитических реактивов на металлы. Уолтер** (The evaluation of some related heterocyclic compounds as analytical reagents for metals. Walter Joseph Lawrence. Doct. diss., Univ. Pittsburg, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1720 (англ.)

65252 Д. **К вопросу о применении замещенных дитиокарбаматов в микроанализе. Шёфман** (Beiträge zur Verwendung substituierter Dithiocarbamate in der Mikroanalyse. Schöffmann Ernst. Philos. Diss., Graz, 1954 Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1956, № 1,8 (нем.)

65253 Д. **Факторы, влияющие на определение следов некоторых ионов металлов методом пламенной фотометрии. Бернкинг** (Factors influencing the determination of trace amounts of certain metallic ions by the flame photometric process. Bernecking Armour Dale. Doct. diss., Kansas State College, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1735 (англ.)

65254 Д. **К анализу жидкостей физическими микрометодами. Кольмайр** (Beiträge zur Analyse von Flüssigkeiten mit physikalischen Mikromethoden. Kolmayr Fritz. Diss. phil., Graz, 1953, Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 19, 14 (нем.)

См. также: Измерение pH 18800Бх. Др. вопр. 64416, 64443, 64444

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

65255. **Применение пламенной фотометрии для определения нещелочных и нещелочноземельных элементов. Бурриель-Марти, Рамирес-Муньос, Асунсьон-Омарре ментерия** (Applications de la photométrie de flamme à l'analyse des éléments différents aux alcalins et alcalino-terreux. Burriel-Martí F., Ramírez-Muñoz J., Asunción-Omarrementería M. C.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 362—381 (франц.; рез. нем., англ.)

Разработан метод определения Co, Ni, Cr и Mn в сталях и других сплавах на основе Fe. 1 *г* образца растворяют в 60 *мл* конц. HCl, нагревают, добавляют 30 *мл* конц. HNO_3, удаляют пары NO_2, упаривают и разбавляют водой до 100 *мл*. Р-р фильтруют, промывают, выпаривают до 8 *мл*, добавляют 15 *мл* 12 н. HCl, разбавляют водой до 25 *мл* и встряхивают 15 мин. в делительной воронке с 25 *мл* изопропилового эфира. После декантации, выпаривания и подкисления повторяют экстракцию. Удаляют остаток эфира из водного слоя и разбавляют водой до 100 *мл*. Для отделения Ni 50 *мл* р-ра выпаривают до 10 *мл*, добавляют 0,5 *г* лимонной к-ты, подщелачивают конц. NH_4OH и осаждают Ni диметилглиоксимом. Экстрагируют в течение 2 мин. с 30 *мл* хлороформа, промывают слой хлороформа равным объемом NH_4OH (1 : 50) и три раза встряхивают с 50 *мл* 5 н. HCl. Кислый р-р встряхивают с 20 *мл* эфира, удаляют эфир, минерализуют р-р, добавляя 3 *мл* конц. H_2SO_4 и HNO_3. Упаривают р-р и удаляют NO_2 до появления белых паров, разбавляют до 50 *мл* и определяют фотометром Ni. Для определения остальных элементов соединяют водные слои от экстрагирования хлороформом с промывным аммиачным р-ром, взбалтывают с 20 *мл* эфира, удаляют эфир, минерализуют, как описано, удаляют NO_2, упаривают, разбавляют до 50 *мл* и определяют Co, Cr и Mn на спектрофотометре Бекмана DU, n° 9200 с кюветами без фотоумножителей. Спектры возбуждают в кислородно-ацетиленовом пламени. Эталонные р-ры приготовляют в интервалах конц-ий: для Co и Mn 0,1—0,01; Ni 0,3—0,03 и Cr 0,4—0,04% при содержании на 100 *мл* каждого р-ра 6 *мл* конц. H_2SO_4 и 0,003 *г* Fe. Аналитич. линии: Co — 3529,8; Ni 3255; Cr 4254,3; Mn 4033 А при соответствующей ширине щелей: 0,7; 0,6; 0,4 и 0,3 *мм*. При расчете конц-ий компонентов учитывают их взаимное влияние внесением поправок. Среднее отклонение от хим. анализов в абс. % при конц-ии Ni в стали — 2,46% составляет — 0,07; Co (4,90%)—0,65; Mn (0,42%) — 0,15 и для Cr (4,75%) — 0,39%. Т. Г.

65256. **Химическое определение щелочных металлов в огнеупорах и исходных материалах. Като** (耐火物およびその原料のアルカリ成分の析について．加藤孝五），工業化學雑誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 7, 486—488 (япон.)

Пробу порошка 0,2—1,0 *г* обрабатывают 4 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и 20 *мл* 40%-ной HF; выпаривают и нагревают до красного каления, обрабатывают водой и нейтрализуют NH_4OH. Осадок промывают 2%-ным р-ром NH_4Cl, фильтрат и промывные воды обрабатывают при помешивании 25 *мл* р-ра 1 *г* $(NH_4)_2C_2O_4$ и 15 *мл* лед. CH_3OOH, а затем 70 *мл* лед. CH_3COOH. Р-р нагревают 1 час при 100°, фильтруют, фильтрат упаривают, обрабатывают 10 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,42) и 30 *мл* HCl (уд. в. 1,18) или нагревают с 1 каплей H_2SO_4 (1 : 1) и с $(NH_4)_2CO_3$. Содержание щелочи вычисляют по весу сульфата. Описано определение KCl, добавленного в кол-ве ∼ 10% к шлаку, кирпичу и алебастру. Максим. погрешность ∼ 1,5%.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 8, 5799. A. W. W

65257. Определение субмикрограммовых количеств натрия в металлическом литии радиоактивационным методом. С м е й л с, Л а в р и д ж (The determination of sub-microgram quantities of sodium in lithium metal by radioactivation. S m a l e s A. A., L o v e r i d g e B. A.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 6, 566—573 (англ.; рез. нем., франц.)

Метод основан на измерении β-активности Na^{24}, образующегося в результате облучения анализируемого образца медленными нейтронами. Пленку окиси, содержащую повышенные кол-ва Na за счет загрязнения из атмосферы, предварительно счищают с поверхности Li, а затем помещают прямоугольные кусочки металла размером 3×3×15 *мм* и весом 50—100 *мг* в кварцевые ампулы и облучают их нейтронным потоком $2 \cdot 10^{12}$ нейтронов на 1 *см*² в течение 12—15 час., если содержание Na не превышает 10 γ на 1 *г* Li. При больших содержаниях Na продолжительность облучения уменьшают. Одновременно облучают 0,1 *г* стандартного р-ра NaCl (100 γ/*мл* Na^+), который подвергается затем той же аналитич. обработке, что и образец Li. После облучения и «охлаждения» образцов в течение 2—3 час. ампулы открывают, промывают кусочки Li подкисленным HCl абс. спиртом (**I**) и растворяют их в 10 *мл* **I**+2 *мл* р-ра носителя (25 *мг*/*мл* NaCl) + 2 *мл* конц. HCl, добавляя последнюю по каплям. Предварительное отделение Na от Li осуществляют осаждением NaCl насыщ. р-ром сухого хлористого водорода (**II**) в **I**. После охлаждения на ледяной бане в течение 15 мин., осадок отделяют центрифугированием, растворяют в воде и осаждают натрий-цинкуранилацетат. К отделенному центрифугированием и промытому метанолом осадку добавляют 15 *мл* р-ра **II** в **I**, растворяют NaCl в воде и для отделения Na от примесей многовалентных ионов вводят р-р в колонку с зеокарбом 225 и элюируют Na 1,1 н. HCl. Из элюата снова осаждают NaCl р-ром **II** в **I**, взвешиванием осадка определяют хим. выход, а затем сравнивают его активность со стандартом. Результаты исправляют на хим. выход, распад Na^{24} и самопоглощение нейтронов при активации Li. Метод превосходит по чувствительности пламеннофотометрич. и позволяет определить 0,02—300 000 γ Na в 1 *г* Li. Н. П.

65258. Микроопределение калия при помощи дипикриламина. Л ь ю и с (The micro-determination of potassium with dipicrylamine. L e w i s P. R.), Analyst, 1955, **80**, № 955, 768—773 (англ.)

Для определения K^+ (20—100 γ) в биологич. материалах высушенную навеску озоляют при 550°. Золу растворяют в 2—3 каплях воды и добавляют 1 каплю реактива (**P**) (р-р 0,3 *г* Li_2CO_3 в 100 *мл* воды нагревают с 1 *г* дипикриламина, перекристаллизованного из лед. CH_3COOH, и нагревают до растворения смеси; 1 μ*л* р-ра эквивалентен ∼1γ K^+). При объеме капли ∼30 μ*л* и 20—40; 40—60; 60—100 γ K^+ употребляют соответственно воды 2; 3; 3 и реактива 3; 4; 6 капель. через 10 мин. прибавляют два раза по 1 капле Р. Охлаждают смесь ⩾2 час. при 1—5° и осадок отфильтровывают с помощью сифонирующего аппарата. Жидкость отсасывают. Промытый 4 каплями охлажд. воды и растворенный в горячей воде осадок переводят в мерную колбу с помощью другого сифонирующего аппарата. Р-р разбавляют до содержания K^+ 30—70 γ в 100 *мл* и колориметрируют в 1-*см* кювете с синим фильтром. Для микроопределения K^+ без фильтрования к порции р-ра 120 μ*л* (∼10 *мМ* в 1 *л*) добавляют 50 μ*л* Р, через 10 мин. еще 50 μ*л* Р, охлаждают ⩾3 час. при 0—4°. 50 μ*л* прозрачной жидкости отсасывают. Разб. до 25 *мл* р-р, а также стандартный р-р (10 *мМ* KCl) и пробу воды, приготовленные в аналогичных условиях, колориметрируют. Если E_v, E_s и E_w представляют соответственно экстинкцию трех указанных р-ров, то конц-ия анализируемого р-ра K^+ (в *мМ*) $x = 10\,(2E_w - E_v)\,/\,(2E_w - E_s)$. Помехи от Na^+, HPO_4^{2-}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+} и $Zn^{2+} < \pm 2\%$. Опытами с K^{42} установлено, что потери K при различных операциях составляют: <0,5% при прокаливании; 1—0,5% при осаждении дипикриламината K в интервале 20—100 γ K; 2—2,5% для 20 γ и <1% для 100 γ K при промывании осадка 4 каплями воды. Общие потери для всех стадий анализа 1,5—3%. Установлена нецелесообразность промывания осадка насыщ. р-ром реактива. Среднеквадратичная погрешность при работе с обычными фильтровальными трубочками ±1,5%, с микротрубочками <±1%. Л. А.

65259. Изучение поведения следов цезия методом меченых атомов с применением C_s^{137}. Предварительное изучение методов определения цезия в морской воде. Я м а г а т а, Я м а г а т а (微量セシウムの行動の Cs^{137} こよる追跡．海水中のセシウム定量の前提として．山縣登，山縣穎子），分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 1, 37—40(япон., рез. англ.)

Исследовано поведение Cs в процессе выделения из морской воды и обогащения. Небольшие кол-ва Cs (атомное соотношение K: Cs > 2000) осаждаются вместе с K при хлороплатинатном методе выделения и остаются в р-ре при применении спирт. р-ра HCl. В перхлоратном методе 80% Cs переходит в фракцию $NaClO_4$; при кобальтинитритном методе теряется 30—40% Cs. Удовлетворительные результаты дает метод выделения и обогащения 0,1—1 γ Cs в 1 *л* морской воды путем удаления щел.-зем. элементов в форме 8-оксихинолинатов, осаждения SO_4^{2-} в форме $BaSO_4$ и отделения избытка Ba^{2+} в форме $BaCO_3$, а также метод обогащения Cs удалением KCl из карналита с HCl и последующим осаждением силикомолибдата Cs. Н. Ч.

65260. Применение нового комплекса для микрохимического открытия Cu^{2+}. Б а р о - Г р а ф (Sobre un nuevo complejo microquímico y su applicación a la investigación del Cu^{++}. B a r ó G r a f J u a n C a r l o s), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 263—267 (исп.; рез. нем., англ., франц.)

Топохимическими р-циями установлено, что образующееся при взаимодействии Cu^{2+} с насыщ. р-ром салициловой к-ты в пиридине кристаллич. соединение представляет собой пиридинсалицилат Cu. Чувствительность р-ции 0,5 γ, предельное разбавление 1 : 100 000. Кристаллы были изучены в поляризованном свете; приведены полученные микрофотографии. М. П.

65261. Новый селективный реактив на медь и селениты. З ы к а (Nové selektivní činidlo na měď a selenićitany. Z ý k a J a r o s l a v), Pražská univ. Moskevské univ. Sb. výročí, 1755—1955, Praha, 1955, 326—332 (чеш.; рез. русс.)

Тетраэтилтиурамдисульфид (**I**) образует с Cu комплекс желто-бурого цвета. Р-ция специфична и очень чувствительна. Ее применяют для фотометрич. определения незначительных кол-в Cu в рудах, сталях, х. ч. в-вах, питьевых, сточных и минер. водах, в молоке, крови, лекарствах и т. д. **I** реагирует также с соединениями Se, восстанавливая их до металлич. Se, определяемого в дальнейшем весовым методом. Предложено назвать **I** «дикупралом». М. П.

65262. Отделение и определение меди с меркаптоуксусной кислотой. К у р о д а, С и м и д з у, К а в а с и м а (メルカプト酢酸による銅の定量および分離・黒田六郎,清水恒雄,川島敏），分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 1, 33—37(япон.; рез. англ.)

Выяснены оптимальные условия осаждения и определения Cu меркаптоуксусной к-той. В р-рах; подкис-

XUM

ленных H_2SO_4, небольшим кол-вом HNO_3 или CH_3-COOH, меркаптоуксусная к-та количественно осаждает Cu в виде светложелтого осадка. В присутствии Hg и Pb для предупреждения их осаждения добавляют большой избыток NH_4NO_3. Ag мешает. Cl^- может присутствовать лишь в весьма малых кол-вах. Б. З.

65263. **Новый фотометрический метод определения меди нитрилотриуксусной кислотой.** Нильш, Бёльц (Eine neue photometrische Bestimmungsmethode für Kupfer mit Nitrilotriessigsäure. Nielsch Walter, Böltz Gerhard), Z. analyt. Chem., 1954, **142**, № 6, 406—412 (нем.)

Максимум кривой поглощения р-ров комплексных соединений с нитрилотриуксусной к-той (I) в слабокислом р-ре находится при 690 и 710 *мμ*, в щел. области между 640—680 *мμ*. При pH 3,2—6,0 поглощение медного комплекса не зависит от pH. В щел. среде поглощение при pH 8,65—9,50 также постоянно. Избыток I не оказывает заметного влияния на поглощение. Не имеет значения, в какой к-те растворена проба и какой буферный р-р применен для создания определенной величины pH. Поглощение комплекса становится постоянным тотчас после добавления реактива и не изменяется в течение недели. В пределах 16—29° не удалось заметить влияния т-ры на поглощение. Р-ры строго подчиняются закону Бера при pH 4—5 при конц-ии 0,04—7,00 *мг/мл* Cu. Возможно фотометрич. определение Cu при помощи I в щел. р-ре. В. С.

65264. **Колориметрическое определение меди в свинце посредством диэтилдитиокарбамата диэтиламмония.** Лоунамаа (Die colorimetrische Bestimmung des Kupfers im Blei mittels Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminat. Lounamaa Kaarina), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 1, 7—13 (нем.)

Навеску свинца, содержащего 100—800 γ Cu, растворяют в $HClO_4$ и р-р разбавляют до конц-ии $HClO_4$ 3 н. Полученный р-р встряхивают 1 мин. с 10 *мл* 1%-ного р-ра диэтилдитиокарбамата диэтиламмония (I) в $CHCl_3$. Органич. слой фильтруют, фильтрат переводят в кювету и немедленно фотометрируют при 600 *мμ*. В присутствии Bi органич. слой встряхивают с 10 *мл* р-ра цитрата аммония (50 *г* лимонной к-ты растворяют, добавляют NH_4OH до pH 9, разбавляют до 1 *л* и встряхивают с дитизоном), а затем с 10 *мл* 5%-ного р-ра KCN. Водн. экстракт смешивают с 3 *мл* 40%-ного р-ра CH_2O, добавляют 5 *мл* HCl, охлаждают и экстрагируют 10 *мл* 0,2%-ного р-ра I. В экстракте определяют Cu фотометрированием при 440 *мμ*. Б. Т.

65265. **Объемное определение меди в подшипниковых металлах.** Фрейтаг (Maßanalytische Bestimmung von Kupfer in Lagermetallen. Freitag Christa), Chem. Technik, 1956, **8**, № 2, 81—82 (нем.)

К 1 *г* стружек анализируемого металла добавляют 10 *мл* воды, 10 *мл* ~ 40%-ной HF и 10 *мл* HNO_3, уд. в. 1,4. После окончания растворения на холоду добавляют 5 *мл* H_3PO_4, уд. в. 1,7, непродолжительно кипятят, добавляют 100 *мл* воды и вводят мочевину до прекращения выделения газа, т. е. до полного разрушения нитритов. К охлажд. смеси приливают 10 *мл* р-ра 1 *г* мочевины + 0,015 *г* нитрата свинца и 10 *мл* ~ 10%-ного р-ра KSCN или NH_4SCN с добавкой KJ и титруют иод 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$, в конце титрования добавляя ~ 1%-ный р-р крахмала. Определение длится 15 мин. Н. П.

65266. **Объемное определение серебра в смесях меди с серебром, содержащих свыше 50% меди, методом Фольгарда.** Шукла, Бхатнагар (Volumetric estimation of silver in copper-silver mixtures containing more than 50% copper by Volhard's method. Shukla R. P., Bhatnagar R. P.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 1, 43—44 (англ.)

Основную массу Cu^{2+} выделяют методом ионного обмена и определяют Ag^+ в вытекающем р-ре методом Фольгарда. Опыты вели с колонкой сульфоугля (Bafna, Pai, Shah, Current Sci., 1951, **20**, 233) в H-форме высотой 15 *см*, поперечным сечением 1 *см*^{2}. Через колонку пропускали испытуемый р-р в кол-ве, близком к вызывающему «проскок», со скоростью 5 *мл / мин*. Ввиду предпочтительного обмена Ag^+ на указанной колонке, кол-во удержанных ионов Cu^{2+} было незначительным и они вымывались деминерализованной водой. Затем колонку промывали 6%-ным р-ром HNO_3; в вытекающем р-ре присутствовали все ионы Ag^+ и незначительное кол-во Cu^{2+}. Погрешность определения Ag^+ не более ± 0,5%. Т. Л.

65267. **Методика количественного спектрального анализа серебра в маломинерализованных карбонатных водах.** Логинова Л. Г., Сб. науч.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 138

Использование угольной дуги переменного тока в качестве источника возбуждения спектра и измерение интенсивности линий Ag 3280,7 A дает возможность производить определение небольших количеств Ag с вероятной ошибкой ± 12%. Введение в анализируемую пробу Li_2CO_3 обеспечивает независимость результатов анализа от состава проб. Разработанная методика нашла применение при изучении состава природных вод. В. С.

65268. **Ускоренное определение щелочноземельных металлов в баритовых стеклах.** Пантелеева Л. И., Занько А. А., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, вып. 29, 101—108

Стекло сплавляют с 2 ч. Na_2CO_3 и 7 ч. NaOH в железном тигле. Плав выщелачивают водой при кипении и нерастворимый остаток, содержащий щел.-зем. металлы (частично в виде силикатов) и полуторные окислы, после отстаивания в теплом месте отфильтровывают, промывают горячей водой, вместе с фильтром обрабатывают 10 *мл* конц. HCl, к смеси добавляют 10 *мл* 1%-ной желатины, нагревают ее 10 мин. на водяной бане, а затем отфильтровывают осадок SiO_2 и промывают его горячей водой. В фильтрате от отделения осадка SiO_2 аммиаком осаждают гидроокиси 3-валентных металлов, которые переосаждают после растворения осадка в HCl 1 : 1. Фильтраты от обоих осаждений объединяют, разбавляют до определенного объема водой и в различных аликвотных пробах определяют Ca, Ba и Mg. Ca осаждают обычным способом в виде оксалата после связывания содержащегося в р-ре Ba и Sr рассчитанным кол-вом 0,1 н. H_2SO_4 (20%-ный избыток H_2SO_4 не мешает), упаривания смеси досуха и ее обработки р-ром HCl 1 : 1 с последующим разбавлением водой. После промывания отфильтрованного осадка водой, его обрабатывают горячей H_2SO_4 1 : 8, а затем водой и определяют щавелевую к-ту в полученном р-ре титрованием р-ром $KMnO_4$. Ba осаждают из уксуснокислого р-ра с добавками ацетата аммония действием 3%-ного $(NH_4)_2CrO_4$; осадок отфильтровывают, промывают 0,6%-ным CH_3COONH_4, растворяют в HCl 1 : 1 и определяют хромат иодометрически. Mg осаждают из нагретого до кипения р-ра, содержащего аммонийные соли, действием 2%-ного спирт. р-ра 8-оксихинолина. Осадок отстаивают при помешивании на кипящей водяной бане, отмывают избыток реактива и титруют броматометрически с иодометрич. окончанием. Результаты определения щел.-зем. металлов ускоренным и классич. методом совпадают в пределах 0,4—2%. Н. П.

65269. **Быстрое гетерометрическое определение кальция в форме сульфата при избытке магния или других добавок.** Бобтельский, Эйзенштадтер (A quick heterometric microdetermination of calcium as sulfate in excesses of magnesium or other

ХИМ

supplements. Bobtelsky M., Eisenstadter J.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 1, 89—95 (англ.; рез. нем., франц.)

С помощью гетерометрич. метода определяют Ca в присутствии 2- и 3-валентных металлов, фосфат-и цитрат-ионов, по конц-ии близких к конц-ии Ca. $MgCl_2$ до известного предела повышает максимум оптич. плотности р-ра Ca, ускоряя, очевидно, образование частиц $CaSO_4$. Оптимальное молярное отношение Ca:Mg=1 : 30·10 *мл* 90%-ного спирт. р-ра, содержащего 2,4 *мг* Ca, 1 *мл* 1 н. CH_3COOH, 2 *мл* 1—2 *M* $MgCl_2$, титруют (в течение 15 мин.) 0,04 *M* р-ром H_2SO_4. Конечную точку устанавливают по пересечению кривой максим. оптич. плотности с последней частью кривой титрования. Погрешность титрования $\leqslant 2\%$. Д. К.

65270. **Об определении кальция, магния, цинка и железа в тканях животных. Хамм** (Über die Bestimmung von Calcium, Magnesium, Zink und Eisen in tierischem Gewebe. Hamm Reiner), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 268—272 (нем.; рез.англ., франц.)

Пробу (1—5 *г*) сжигают в Pt-чашке, остаток растворяют в 0,1 н. HCl и р-р пропускают через 1—1,5 *г* катионита леватит S 100 в H-форме; Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} количественно задерживаются, а PO_4^{3-} и 90—95%Fe проходят через колонку. Катионы количественно вымывают 2 порциями 5 н. HCl с промывкой водой. Ca^{2+} определяют титрованием комплексоном III по мурексиду. Определению суммы $Ca^{2+} + Mg^{2+} + Zn^{2+}$ с эриохром черным T мешает большая кон-ция Cl^-; аликвотную пробу вытекающего р-ра выпаривают досуха на водяной бане, остаток растворяют в 0,1 н. HCl и титруют. Zn маскируют KCN и после титрования Ca^{2+} и Mg^{2+} добавлением хлоралгидрата разрушают цианидный комплекс и определяют Zn^{2+}. Общее содержание Fe находят фотометрич. методом с помощью *о*-фенантролина, соединяя аликвотные части вытекающего р-ра и р-ра, прошедшего через колонку. Средняя погрешность определения Ca, Mg и Fe $\pm 1{,}5\%$, Zn $\pm 2{,}6\%$. М. П.

65271. **Прямое комплексометрическое определение кальция и магния в мартеновских и доменных шлаках. Базилевская И. Н.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 2, 166—167

Для определения Ca и Mg берут 0,5 *г* тонкоизмельченного доменного шлака, растворяют в 20 *мл* конц. HCl, отфильтровывают SiO_2 и добавляют к фильтрату 3—5 *мл* конц. HNO_3. К полученному р-ру добавляют $(NH_4)_2SO_4$, производят аммиачное осаждение, отфильтровывают и промывают осадок и из разбавленного до определенного объема фильтрата берут 2 аликвотные пробы по 100 *мл*. К одной из них добавляют 30 *мл* буферного р-ра и титруют Ca + Mg комплексоном III по хромогену черному ET - 00, пользуясь ранее описанным методом (РЖХим, 1956, 58422). К второй пробе добавляют 50 *мл* воды, 15 *мл* 20%-ного KOH и титруют комплексоном III по мурексиду один только Ca. Метод дает хорошо воспроизводимые результаты и пригоден для массовых и единичных анализов. Н. П.

65272. **Отделение цинка от некоторых других элементов посредством анионного обмена, извлечения растворителем и объемное определение при помощи комплексона III. Хантер, Миллер** (The separation of zinc from some other elements by means of anion exchange and solvent extraction, and its titrimetric determination with disodium ethylenediaminetetra-acetate. Hunter John A., Miller Christina C.), Analyst, 1956, **81**, № 959, 79—93 (англ.)

Ранее описанный метод (РЖХим, 1955, 26440) отделения Zn от других элементов применен для его отделения от Cd, Ga и In. Zn адсорбируется из р-ра 2 н. по HCl на анионите Амберлит IRA - 400 в Cl-форме; Cd фиксируется на смоле при помощи HJ и Zn вымывается водой и 0,25 н. HNO_3. Для снижения кол-ва примесей (Sn и др.) смолу предварительно обрабатывают $CH_3AsO(OH)_2$ и добавляют в небольшом кол-ве к испытуемому р-ру перед внесением его в колонку. 0,1—5 *мг* Zn определяют титрованием р-ром комплексона III спектрофотометрич. методом в присутствии индикатора солохром черного. Небольшие кол-ва примесей, за исключением Ga, In, Ti и U, не мешают. Для отделения от указанных элементов Zn экстрагируют $CHCl_3$ в форме комплексного соединения с пиридинроданидом из вытекающего р-ра. В хлороформный экстракт вместе с Zn переходят Cu, Mn и Fe (2+); Zn определяют титрованием аммиачной вытяжки. При определении 0,5—5 *мг* Zn в смеси, содержащей 100 *мг* всех катионов, среднеквадратичная погрешность 8—15 γ. Т. Л.

65273. **Определение цинка в присутствии железа и никеля. Лоуэн, Карни** (Determination of zinc in presence of iron and nickel. Lowen Jack, Carney Alice L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1965 (англ.)

Метод основан на хроматографич. отделении Zn от Fe и Ni и последующем осаждении Zn хинальдиновой к-той. В качестве колонки используют стеклянную трубку длиной ~ 30 и диам. 1—2 *см*; в нижнюю часть трубки помещают тампон из стеклянной ваты и закрывают колонку снизу резиновой пробкой с выходящей стеклянной трубкой; смолу амберлит IRA-400 или дауэкс-1 (60 меш) взмучивают в воде и заливают в колонку; после осаждения суспензии сливают мутную воду, органич. загрязнители удаляют пропусканием CH_3OH, а последний вымывают дистилл. H_2O. Колонку с H_2O можно хранить долгое время, перед употреблением ее приводят в равновесие с 12 н. HCl. Для разделения металлов хлориды Fe^{3+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} в конц. HCl упаривают до 1—2 *мл*, охлаждают, переносят в ионообменную колонку, добавляя 12 н. р-р HCl; пропускают 25—50 *мл* 12 н. HCl до полного отделения Ni^{2+}, затем пропускают ~ 100 *мл* 0,5 н. р-ра HCl для элюирования Fe^{2+} и вымывают Zn^{2+} 150—200 *мл* 0,005 н. р-ра HCl (скорость потока 0,5—1,0 *мл/мин*). Определяют Fe^{3+} и Zn^{2+} в элюатах; к р-ру Zn^{2+} (~200 *мл*, не более 0,1 *г* Zn) прибавляют 3—4 *г* NH_4Cl, 7—8 *г* $KNaC_4H_4O_6$ для связывания следов Fe^{3+}, нейтрализуют р-р NH_3 до pH 7, нагревают до кипения, приливают при размешивании 15 *мл* 3%-ного водн. р-ра хинальдиновой к-ты (готовят растворением реактива в горячей H_2O), подогревают до полного осаждения, охлаждают, фильтруют, промывают осадок холодной H_2O и взвешивают в виде Zn $(C_{10}H_6O_2N)_2 \cdot H_2O$; фактор пересчета 0,1529. А. З.

65274. **Определение цинка в алюминиевых сплавах. Разделение путем ионного обмена. Кодама, Канниэ** (アルミニウム合金中の亜鉛の定量．イオン交換分離法. 小玉數信, 蟹江照行), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 10, 627—629 (япон.; рез. англ.)

Метод отделения Zn от Al при помощи анионита (РЖХим, 1955, 18984, 26440) использован для определения Zn в Al-сплавах. В среде ~ 2 н. HCl Zn адсорбируется на амберлите IRA-410 в Cl-форме и вымывается 0,1 н. HNO_3. В вытекающем р-ре Zn^{2+} определяют методом с комплексоном III. В присутствии в сплаве больших кол-в Pb и Si последние удаляют путем выпаривания с H_2SO_4; р-р разбавляют, фильтруют и SO_4^{2-} удаляют пропусканием фильтрата через амберлит IR-120 в NH_4-форме; после вымывания 2 н. HCl вытекающий р-р используют для определения Zn^{2+} описанным методом. Добавление к анализируемому

XUM

или вымывающему р-ру небольшого кол-ва неионного поверхностноактивного в-ва облегчает работу. Т. Л.

65275. Объемное определение кадмия при помощи ферроцианида калия. Сегар (The titrimetric determination of cadmium with potassium ferrocyanide. Segar G. A.), Analyst, 1956, **81**, № 958, 65—66 (англ.)

Метод определения Cd^{2+} титрованием $K_4[Fe(CN)_6]$ (Frost H., Analyst, 1943, **68**, 51) видоизменен путем замены хлоридного буферного р-ра на буферный р-р $(NH_4)_2SO_4$-H_2SO_4 или CH_3COONH_4-CH_3COOH и добавления индикатора *о*-дианизидина (I) перед концом титрования. К пробе, содержащей Cd предпочтительно в форме $CdSO_4$, добавляют 10 *г* CH_3COONH_4 и 10 *г* лед. CH_4COOH и титруют 0,05 н. р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$. После прибавления 0,5 *мл* титрованного р-ра добавляют 2 капли 2%-ного р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$ и 10 капель р-ра I (0,1 *г* I растворяют в 25 *мл* 2,5%-ного р-ра H_2SO_4 и разбавляют до 100 *мл*) и титруют до перехода оранжево-красной окраски р-ра в бледнозеленую. Затем производят повторное титрование, при котором $K_3[Fe(CN)_6]$ и I добавляют не доходя 0,5 *мл* до конечной точки, установленной при предварительном титровании. При 10—40 *мг* Cd максим. относительная погрешность 1,6%. Мешают в-ва, образующие ферроцианидные комплексы, восстановители, окислители, NO_2^- и PO_4^{3-}. Определение продолжается несколько минут; сложной аппаратуры не требуется. Е. Р.

65276. Объемное определение больших количеств алюминия в сплавах железа. Тума, Тиц (Titrační stanovení vyšších obsahů hliníku ve slitinach železa, Tuma Hanuš, Tietz Narcis), Hutnické listy, 1956, **11**, № 2, 98—99 (чеш.)

Метод основан на осаждении Al из р-ра алюмината в виде $NaAlF_4$ при помощи NaF и оттитровывания освобожденного при этом NaOH. 0,35 *г* пробы (пироферала, содержащего ~ 30% Al или Al-бронзы, содержащей ~ 10% Al) растворяют в 10 *мл* конц. соляной к-ты (I), прибавляют каплями конц. HNO_3 для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} и кипятят до удаления окислов азота. Р-р разбавляют до ~ 50 *мл*, нейтрализуют NaOH, нагревают до ~ 70° и вливают при постоянном перемешивании в р-р 15 *г* NaOH в небольшом кол-ве воды. Кипятят 5 мин., после охлаждения разбавляют до 500 *мл* и фильтруют. 100 *мл* фильтрата подкисляют винной к-той (по фенолфталеину), прибавляют к нему 3%-ный р-р NaOH до розового окрашивания, нейтрализуют 0,1 н. HCl, прибавляют 25 *мл* насыщ. р-ра NaF и титруют при помощи 0,1 н. HCl, титр которой устанавливают по стандартному р-ру Al (0,2500 *г* Al растворяют в 15 *мл* I, р-р дополняют водой до 1000 *мл*). Точность определения ± 0,2%. Мешают большие кол-ва SiO_2. Н. Т.

65277. К вопросу об аналитической химии галлия. Долежал, Патровский, Шульцек, Шваста (Příspěvek k analytické chemii gallia. Doležal Jan, Patrovský Věnceslav, Šulcek Zdeněk, Švasta Josef), Chem. listy, 1955, **49**, № 10, 1517—1523 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 4, 979—986 (русс.; рез. нем.)

Для определения Ga сначала сплавляют 1—5 *г* исследуемой пробы (<0,8% Ga) с Na_2CO_3, отделяют от SiO_2, Ge, Sn, восстанавливают Fe^{3+} в Fe^{2+} и экстрагируют из солянокислого р-ра диэтиловым эфиром. Экстракты выпаривают досуха, остаток обрабатывают HNO_3 и растворяют в соляной к-те (I) (1 : 1). После осаждения солей Fe^{3+} 10%-ным р-ром NaOH осаждают Ga из кислого р-ра (10—15% H_2SO_4) 6%-ным р-ром купферона. Осадок отфильтровывают, промывают 5%-ной H_2SO_4 и прокаливают сначала при 400°, после при 1000°. Полученный сырой Ga_2O_3 сплавляют с 2—3 *г* $KHSO_4$ в Pt-тигле, причем сплав растворяют в 1%-ной I и р-р дополняют водой до 50 *мл*. К части р-ра прибавляют достаточное кол-во ацетатного буферного р-ра (pH 3,8), 1,5 *мл* р-ра фторобората (3,4 *г* NaF и 2 *г* $Na_2B_4O_7$ в 100 *мл* воды, подкисленной CH_3COOH), несколько капель 0,2%-ного р-ра морина (II) (0,2 *г* II в 50 *мл* спирта, дополненных водой до 100 *мл*). Титруют в фиолетовом свете (электролампочка 12 *в*/36 *вт*, фильтр из Cr-Ni-стекла) при помощи 0,01 *М* комплексона III до исчезновения зеленой флуоресценции. 1 *мл* комплексона III соответствует 0,697 *мг* Ga. Для полярографич. определения Ga исследуемый р-р выпаривают досуха, остаток растворяют в 1—3 *мл* горячей воды и дополняют конц. NH_4OH, содержащим 2*г-моль* NH_4Cl, в мерной колбе на 25 или 50 *мл* до метки. После удаления кислорода пропусканием азота полярографируют от — 1,2 *в*. При высоких конц-иях Ga прибавляют каплю 0,1%-ного р-ра желатины. V. К.

65278. Спектральное определение индия в касситерите. Моррис, Бруэр (The spectrochemical determination of indium in cassiterite. Morris D. F. C., Brewer F. M.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 2, 183—185 (англ.; рез. нем., франц.)

Анализ производят по линиям In 3039,4 и Sn 3032,8А. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока (110 *в*) 6 *а*) при включении пробы катодом. Экспозиция 90 сек. Электроды — графитовые стержни диам. 6,5 *мм*, глубина канала в нижнем электроде 4 *мм* и диаметр отверстия 1,5 *мм*. 3-линзовой системой выделяют прикатодный слой дуги. Применен спектрограф Б-492 с кварцевой оптикой. Фотопластинки панхроматические. Эталоны, содержащие 0,009—1% In, готовят перемешиванием чистых In_2O_3 и SnO_2 в агатовой ступке. Градуировочный график в логарифмич. координатах, построенный с учетом фона, представляет прямую с наклоном 0,5. Ошибка воспроизводимости 5%. Чувствительность обнаружения In 0,0001%. Б. Л.

65279. Применение акридина в анализе гетерополикислот. Часть I. Весовое определение германия в виде германомолибдата акридина. Суббараман (The use of acridine in the analysis of heteropoly acids. Part I. Gravimetric estimation of germanium as acridine germanomolybdate. Subbaraman P. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(В — С)14**, № 12, В640 — В643 (англ.)

Преимуществом германомолибдата акридина (I) по сравнению с аналогичным производным 8-оксихинолина является строгое соответствие его состава определенной стехиометрич. ф-ле — $(C_{13}H_9N)_4Ge(Mo_3O_{10})_4$— и благоприятное значение фактора пересчета для Ge (0,0281). I количественно осаждается из азотно- или солянокислого р-ра и при 30, и при 90°. При конц-ии $HNO_3 > 1,5$ н. или конц-ии $HCl > 1,2$ н. I заметно растворяется. Осаждение I из серно-или хлорнокислых р-ров приводит к соосаждению молибдата акридина. В присутствии значительных кол-в NH_4Cl I осаждается неполностью, а тартраты, цитраты, а тем более оксалаты могут вообще препятствовать осаждению I. Для определения Ge анализируемый р-р германата подкисляют 2 каплями конц. HNO_3, разбавляют до 50 *мл*, добавляют 10 *мл* ~ 10%-ного $(NH_4)_2MoO_4$, снова разбавляют до 80 *мл* и смесь выдерживают 10 мин. на водяной бане, а затем добавляют 9 *мл* конц. HNO_3 и 10 *мл* 1%-ного уксуснокислого р-ра акридина. Через час осадок отфильтровывают, промывают разб. азотнокислым р-ром акридина, отсасывают, сушат при 105° и взвешивают. Метод наиболее пригоден для определения 1—5 *мг* GeO_2. Мешают определению P, Si, As, W и V. Катионы Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Sn^{4+} не мешают. В присутствии Sn^{4+}, во избежание осаждения H_2SnO_3, в анализируемый р-р вводят 1—2 *мл* конц. HCl, соответственно уменьшая кол-во HNO_3. Н. П.

65280. Амперометрическое определение германия. Наир, Ибрахим (Amperometric estimation of germanium. Nair A. P. Madhavan, Ibrahim S. Hamsath), Current Sci., 1956, **25**, № 1, 10—11 (англ.)

Метод амперометрич. определения Ge (2+) основан на его осаждении в форме комплекса с галловой к-той в кислой среде в присутствии $(NH_4)_2SO_4$. Титруют при — 0,6 *в* (насыщ. к. э.); для подавления максимума прибавляют небольшое кол-во крезолового красного. К 1—5 *мл* 6%-ного р-ра галловой к-ты добавляют несколько капель крезолового красного, разбавляют до 25 *мл* р-ром, состоящим из равных объемов 0,5 н. HCl и 2 *M* $(NH_4)_2SO_4$, и титруют р-ром Ge (2+) порциями по 0,5 *мл*. Диффузионный ток определяют автоматич. полярографом через 2 мин. после каждого добавления р-ра Ge. При кислотности 0,25—0,35 н. по HCl в присутствии $(NH_4)_2SO_4$ (0,8—1 *M*) и конц-ии Ge 4 *ммоля/л* $E_{1/2}$ составляет — 0,49 *в* (насыщ. к. э.). As не мешает, колебания т-ры не влияют на осаждение комплексного соединения Ge. Максим. погрешность ~ 0,3%. Б. Т.

65281. Влияние кремневой кислоты на определение малых количеств германия. Нисида (微量のゲルマニウム分析における珪酸の影響について・西田宏), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 1, 17—20 (япон.; рез. англ.)

Определение ~ 10γ/*г* Ge в сульфидных рудах путем разложения руды к-той дает сильно заниженные результаты. Установлено, что кипячение кислого р-ра с Na_2SiO_3 позволяет выделить практически весь Ge (в кол-ве 20 γ на 0,1 *г* SiO_2) на носителе SiO_2 с последующей отгонкой Si в форме H_2SiF_6. Чем выше т-ра кипячения, тем полнее адсорбируется Ge. Метод пригоден и для разделения Ge^{4+} и Fe^{3+}. Для колич. определения Ge предложен фотоколориметрич. метод с добавлением на 50 *мл* р-ра 5 *мл* 0,04%-ного р-ра фенилфлуорона и 9 *мл* HCl. Фотометрируют через 4—16 час. с фильтром S 50. Закон Бера выполняется при 1—40 γ Ge в 50 *мл*. Б. З.

65282. Определение циркония методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой области. Хан, Уибер (Ultraviolet spectrophotometric determination of zirconium. Hahn Richard B., Weber Leon), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 414—415 (англ.)

Максимум поглощения р-ра тетраманделата Zr в водн. NH_4OH наблюдается при 258 *мμ*. Для спектрофотометрич. определения незначительных кол-в Zr в присутствии Al, Fe и Ti р-р, содержащий 0,5—50 *мг* Zr, разбавляют до ~ 20 *мл*, добавляют 20 *мл* 12 *M* HCl, нагревают до ~ 85° и после добавления по каплям 25 *мл* 1 *M* р-ра миндальной к-ты, нагревают 30 мин. при ~ 85°. Через 24 часа осадок отфильтровывают с отсасыванием, промывают 5 порциями р-ра, содержащего 5% миндальной к-ты и 2% HCl, 3 порциями 95%-ного C_2H_5OH и 2 порциями этилового эфира. Затем осадок обрабатывают 5-*мл* порциями 6 *M* NH_3 до растворения. Р-р вместе с промывными водами разбавляют до 50 *мл* и спектрофотометрируют, употребляя то же кол-во 6 *M* NH_3, разб. до 50 *мл*, в качестве р-ра сравнения. 100 *мг* Al, 10 *мг* Fe и 20 *мг* Ti не мешают. Б. Т.

65283. Объемный способ определения циркония в его бинарных сплавах с ураном. Милнер, Фенна (A volumetric procedure for the determination of zirconium in its binary alloys with uranium. Milner G. W. C., Phennah P. J.), Analyst, 1954, **79**, № 941, 475—482 (англ.)

Описан объемный метод определения Zr в сплавах с U, основанный на добавлении к подкисленному р-ру Zr избытка р-ра комплексона III (I) и оттитровывании избытка I стандартным р-ром $FeCl_3$ в присутствии салициловой к-ты в качестве индикатора. Навеску сплава (2 *г* при 0—5% Zr, 2,5 *г* при 5—10% Zr, с последующим разбавлением и использованием аликвотной порции р-ра) обрабатывают в Pt-чашке 25 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,42), добавляют миним. кол-во 40%-ной HF, 25 *мл* 72%-ной $HClO_4$, выпаривают до паров $HClO_4$ и еще 10 мин. Р-р охлаждают, разбавляют, прибавляют 72%-ную $HClO_4$ до конечной кислотности ~ 3 н. по $HClO_4$. Р-р выпаривают до паров $HClO_4$ и еще 20 мин. Охлаждают, добавляют 25 *мл* воды, нагревают почти до кипения и медленно вводят 50 *мл* горячего 16%-ного р-ра миндальной к-ты для осаждения Zr и отделения его от U и других мешающих элементов. Р-р нагревают при перемешивании, выдерживают ~90 мин. при 80° и фильтруют; осадок промывают 5 порциями 5%-ного р-ра миндальной к-ты в 2%-ном р-ре HCl, растворяют при нагревании в 25%-ной H_2SO_4, охлаждают, добавляют избыток I, несколько капель р-ра крезолового красного и NH_4OH (уд. в. 0,88) до перехода окраски р-ра в желтую. Добавляют 3 *г* CH_3COONH_4, охлаждают, устанавливают pH р-ра на уровне 5—6 добавлением NH_4OH или CH_3COOH, разбавляют до ~ 200 *мл*, кипятят 2 мин., охлаждают, добавляют 0,2 *г* салициловой к-ты и оттитровывают избыток I. При содержании < 30 *мг* Zr употребляют 0,02 *M* р-ры I и $FeCl_3$, при > 30 *мг* Zr 0,1 *M* р-ры. Погрешность < 1%. Результаты описанного и весового методов определения Zr практически совпадают Т. Л.

65284. Определение свинца во взрывчатых веществах хелатометрическим методом. Врешьтял, Йилек, Гавирж (Chelatometrické stanovení olova v třaskavinách. Vřešt'ál Jan, Jílek Antonín, Havíř Josef), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 2, 50—52 (чеш.; рез. русс., англ.)

Для определения Pb в технич. взрывчатых в-вах, содержащих Pb-соли, пробу (0,1—0,3 *г*) растворяют в горячей воде, подкисленной HNO_3, и р-р разбавляют до 100 *мл*. При анализе азидов, пикратов или стифнатов, полученных из стифната Na, добавляют 7—10 *мл* 1 н. NH_4OH. В случае пикрамината или стифната неизвестного происхождения р-р нейтрализуют NH_4OH и обрабатывают 20 *мл* холодного насыщ. р-ра $(NH_4)_2CO_3$, нагревают 30 мин., осадок $PbCO_3$ растворяют в 5 *мл* 1 н. HNO_3 и воде и нагревают; р-р разбавляют до 100 *мл*, добавляют 7—10 *мл* 1 н. NH_4OH, 10 капель 0,4%-ного р-ра эриохром черного Т в CH_3OH и 0,05 н. р-р комплексона III до синей окраски (в случае пикрата или стифната окраска переходит в зеленую); избыток комплексона оттитровывают 0,05 н. р-ром $MgSO_4$ или $Mg(NO_3)_2$ до красной или оранжевой окраски. Т. А.

65285. К вопросу о количественном определении микрограммовых количеств свинца. Майер, Шведа (Studien zur quantitativen Bestimmung von Mikrogrammengen Blei. Mayer F. X., Schweda P.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 485—511 (нем.; рез. англ., франц.)

Для последующего колич. определения Pb экстрагируют в виде дитизоната (I) р-ром дитизона (II) в CCl_4. В анализируемый р-р вводят 10 *мл* 10%-ного цитрата Na для предупреждения выпадения гидроокисей, 5 *мл* 5%-ного KCN для маскировки Zn и 5 *мл* 10%-ного $NH_2OH \cdot HCl$ для защиты II от окисления. I начинает экстрагироваться только при pH 5,7, а при pH 7—10 5 *мл* 0,5%-ного р-ра II в CCl_4 уже количественно извлекают I за 2 мин. встряхивания жидкости. При pH ~ 10 начинается некоторое разложение I. Поскольку интервал pH 7—10 является наиболее благоприятным для экстракции **1**, анализируемый р-р нейтрализуют по тимоловому синему. Zn при pH > 7 в присутствии добавок KCN полностью остается в водн. слое. Bi наряду с Pb переходит в органич. слой. Для удаления экстрагированного Bi и избытка CCl_4 орга-

XUM

нич. слой промывают разб. р-рами NH_3 или KCN. В последнем случае применяют не 1%-ный, а 0,5%-ный р-р KCN (pH 11,2), так как при pH > 10,3 уже наблюдаются заметные потери Pb вследствие разрушения **I**. Однако более надежные результаты дает предварительное отделение Bi экстракцией из р-ра с pH 2. Для последующего полярографич. определения Pb концентрируют соосаждением с CaC_2O_4 в уксуснокислом р-ре или же экстракцией р-ром **II** в CCl_4. Bi не мешает полярографич. определению Pb на фоне 0,1 н. HCl + + 0,01% желатины. Мешающее влияние до 100 *мг* Fe^{3+} элиминируют, восстанавливая его до Fe^{2+} путем обработки выпаренной анализируемой пробы 20%-ным р-ром $NH_2OH \cdot HCl$ в 0,1 н. HCl. Полученный р-р нагревают на кипящей водяной бане 10 мин. После восстановления р-р полярографируют в атмосфере N_2 и в открытых сосудах. Полярографич. методом можно определить 0,05 γ Pb. Н. П.

65286. Определение тория в рудах с применением хроматографического метода. Гест (The determination of thorium in ores by the column method. Guest R. J.), Techn. Paper. Canada Dept Mines and Techn. Surveys Mines Branch, 1953, № 1, 24 (англ.)

Для отделения Th от других элементов использован с некоторыми изменениями ранее описанный метод (Williams A. F., Analyst, 1952, **77**, 297—306), основанный на селективном вымывании Th из колонки (К) со слоями активированных целлюлозы (**I**) и Al_2O_3 (**II**). Образец сплавляют с KOH; плав растворяют в 25%-ной HNO_3 (**III**), добавляют 3—4 капли HF (1 : 40) и кипятят. Для удаления основной массы солей смесь обрабатывают NH_4OH и растворяют осадок в **III**. Р-р выпаривают почти досуха, растворяют в 20 *мл* 25%-ной **III**, добавляют H_2O_2 (для восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+}), нагревают и добавляют 8 *г* $Fe(NO_3)_3$ и 1,4 *г* Na_2HPO_4. Добавлением фосфата натрия Zr переводят в стабильный комплекс; Fe^{3+} связывает избыток фосфата. Охлажд. р-р смешивают с 50 *г* активированной **II**. Затем в К вводят смесь эфира (**IV**) с 12,5 об.% **III**, слой **I**, слой **II** и анализируемую пробу. Через К пропускают ~500 *мл* смеси **III**+**IV**, добавляют к вытекающему р-ру 20 *мл* воды и 50 *мл* NH_4OH и выпаривают **IV**. При < 1% Th или в случае определения U, сорбцию и десорбцию производят на второй К, используя для вымывания U смесь **IV** с 1 об. % **III**; Th вымывают смесью **IV** с 12,5 об.% **III**. После удаления **IV** вытекающий р-р освобождают от аммонийных солей выпариванием со смесью **III**-HCl (1 : 1), а затем осаждают $Th(C_2O_4)_2$. Последний прокаливают до ThO_2 и взвешивают. Малые кол-ва (≤ 1 *мг*) соосаждают с $La_2(C_2O_4)_3$, прокаливают оксалаты до окислов и определяют содержание ThO_2 спектрографич. или колориметрич. способом. Для колориметрич. определения Th в присутствии La используют р-цию с 0,1%-ным р-ром торона и колориметрируют при 545 *мμ*, вводя поправку на La. 20-кратное по сравнению с Th кол-во U не мешает. Мешающие анионы (PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, F^-) предварительно удаляют. При очистке Th последовательным хроматографированием на двух К, оксалатное осаждение не необходимо. Н. П.

65287. Сравнительная оценка трех методов количественного определения мышьяка по мышьяковистому водороду. Крылова А. Н., Аптеч. дело, 1956, 5, № 2, 29—30

Для определения 0,5—10 *мг* As видоизменен метод Фрерихса и Роденберга. 15 *г* Zn, купрированного 0,05%-ным р-ром $CuSO_4$, помещают в конич. колбу с притертой пробкой, в которую вставлена воронка и отводная трубка, дважды согнутая под прямым углом и опущенная в 0,01 н. р-р $AgNO_3$, подщелоченный 1 *мл* 25%-ного р-ра NH_4OH. Из воронки за 1,5—2 часа вводят смесь 40 *мл* 20%-ной H_2SO_4, 2 *мл* 10%-ного р-ра $SnCl_2$ в H_2SO_4 (1 : 3) и исследуемого р-ра. По окончании р-ции содержимое приемника фильтруют, осадок дважды промывают 1%-ным р-ром NH_4OH, нейтрализуют конц. HNO_3 по лакмусу, добавляют еще 2—3 *мл* конц. HNO_3 и оттитровывают избыток $AgNO_3$ р-ром NH_4SCN в присутствии $NH_4Fe(SO_4)_2$. Точность определения As 94—100% при продолжительности р-ции 6 час. Метод Новиковой и Быстрова (образование AsH_3 и фиксация его сулемовой ватой) применим для определения 1—2 *мг* As. Метод Зайковского (фиксация AsH_3 сухим иодом) применим для определения 0,5—10 *мг* As с точностью 90—91%, но его недостаток — длительное удаление иода. М. П.

65288. О колориметрическом определении мышьяка в сере. Аранович Б. С. В сб.: Искусств. волокно. Вып. 10. М., 1955, 85—90

Метод состоит в извлечении As из серы разб. NH_4OH, окислении до AsO_4^{3-} и определении As(5+) в виде молибденовой сини. Методика: 1—2 *г* тонкоизмельченной серы обрабатывают 50 *мл* 0,5%-ного р-ра NH_4OH при нагревании до 70—80° в течение 20 мин., сливают р-р на фильтр; оставшуюся S еще дважды обрабатывают р-ром NH_4OH, промывают горячей H_2O; к соединенным фильтратам и промывным водам прибавляют 0,5 *г* Na_2CO_3 и 2 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2; кипятят р-р 10 мин., охлаждают, добавляют 2 *мл* H_2O_2, кипятят 20 мин. до полного разложения H_2O_2 и подкисляют 40—50% ным р-ром H_2SO_4 до прекращения выделения CO_2 (при выпадении осадка анализ повторяют); р-р переносят в колбу емк. 100 *мл*; разбавляют до метки; берут 5, 10 или 25 *мл* полученного р-ра, прибавляют к ним 0,5 *мл* молибденового реактива (10%-ный водн. $(NH_4)_2MoO_4$ разбавляют равным объемом конц. H_2SO_4), приливают несколько капель H_2SO_4 (общая кислотность 0,05—0,1 н.), доводят р-р до кипения, прибавляют кусочек Zn, нагревают ~30 мин. (100°), разбавляют до 100 *мл* и колориметрируют. Стандартный р-р готовят: 1) 0,1817 *г* KH_2PO_4 или 0,2325 *г* K_2HPO_4 растворяют в 100 *мл* 10%-ной H_2SO_4, 5 *мл* р-ра разбавляют до 100 *мл*, к 10 *мл* полученного р-ра (содержат кол-во PO_4^{3-}, эквивалентное 0,5 *мг* As) приливают 0,5 *мл* молибденового реактива + 30—40 *мл* H_2O, вносят кусочек Zn, нагревают 30 мин., разбавляют до 100 *мл* и используют в качестве стандарта; 2) 0,1 *г* As_2S_3 растворяют в 0,5%-ном р-ре NH_4OH, прибавляют 2 *г* Na_2CO_3, окисляют 30%-ной H_2O_2, подкисляют р-р H_2SO_4, доводят до 100 *мл*; 10 *мл* полученного р-ра разбавляют до 100 *мл* (1 *мл* р-ра эквивалентен 0,1 *мг* As_2S_3), получают синь и сравнивают окраски. А. З.

65289. Фотометрическое определение следов сурьмы при помощи родамина В после осаждения ее в форме сульфида. Ониси, Санделл (Photometric determination of traces of antimony with rhodamine B after sulfide precipitation. Onishi Hiroshi, Sandell E. B.), Analyt. chim. acta, 1954, **11**, № 5, 444—450 (англ.; рез. франц., нем.)

Sb выделяют осаждением в форме Sb_2S_3 из кислой среды после восстановления Fe^{3+} при помощи $NH_2OH \cdot HCl$ и экстрагируют C_6H_6 в форме хлорантимоната родамина В. К ~50 *мл* р-ра, 0,5 н по H_2SO_4 или HCl, содержащего 0,5—25 γ Sb, прибавляют 2 *г* винной к-ты и 3 *мл* р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ (10 *г* в 100 *мл* воды) и кипятят 5—10 мин. Охлаждают, добавляют 1 *мл* р-ра $CuSO_4$ (0,4 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 100 *мл* воды), служащей коллектором при осаждении Sb_2S_3, и пропускают 10 мин. струю H_2S; нагревают до кипения, пропускают H_2S еще 5 мин., прекращают нагрев и пропускают H_2S еще 10 мин. Через 3—18 час. р-р фильтруют; осадок промывают 0,5 н. H_2SO_4, насыщ. H_2S и растворяют в 3 *мл* конц. HCl и 1 *мл* конц. HNO_3; р-р выпаривают, добавляют 0,5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают до паров

SO_3. После охлаждения прибавляют 5 *мл* насыщ. р-ра SO_2, кипятят, добавляют конц. HCl до кислотности смеси 7 н. по HCl и встряхивают с 5 *мл* изопропилового эфира. Экстракцию повторяют, к водн. фазе прибавляют ~ 2 *мл* 0,1 н. $(NH_4)_6\,Ce(SO_4)_5$ в 1 н. H_2SO_4 и через 1 мин. пропускают воздух для удаления Cl_2. Добавляют 5 *мл* р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ (1 *г* в 100 *мл* воды) и встряхивают (желтая окраска исчезает); продувают воздух 15—20 сек., добавляют 3 *мл* 85%-ной H_3PO_4, 1 *мл* р-ра родамина В (0,2 *г* в 100 *мл* воды) и 5 *мл* C_6H_6; органич. слой фильтруют в 1-*см* кювету и фотометрируют при 565 *мμ*. Для построения калибровочной кривой смешивают р-р 0,5—3,0 γ Sb^{3+} с 10 *мл* 6 н. HCl и 0,5 *мл* р-ра $(NH_4)_6Ce(SO_4)_5$ и далее ведут обработку, как указано выше. Метод применим для анализа силикатных пород. Присутствие Fe, Al, Ga, Tl (3+), W, Au (3+) не мешает. При навеске 1 *г* определяемый минимум соответствует 0,1—0,2 γ/*мл* Sb. Т. Л.

65290. О применении пирокатехинсульфофталеина в колориметрическом анализе. I. Фотометрическое определение висмута. Свах (Über die Anwendung des Brenzcatechinsulfophthaleins in der colorimetrischen Analyse. I. Photometrische Wismutbestimmung. Svach Miloš), Z. analyt. Chem., 1956, **149**, № 5, 325—328 (нем.)

При pH 2—4 пирокатехинсульфофталеин образует с Bi^{3+} комплекс синего цвета с максимумом поглощения при 610 *мμ*. Интенсивность окраски этого комплекса сначала возрастает во времени, через 20 мин. достигает предельного значения, а затем остается неизменной. Поэтому колориметрирование р-ра производят через 20 мин. после добавления индикатора, применяя при этом желтый фильтр GG-11. К анализируемому р-ру на каждые 100 γ Bi добавляют каплю реактива — 0,1%-ного р-ра пирокатехинфиолетового — и 1 *мл* ацетатного буферного р-ра с pH 3,8; смесь разбавляют водой до 25 *мл*. В этих условиях закон Бера выполняется при содержании Bi от 100 до 600 γ в 25 *мл* р-ра. На результаты измерений сильно влияет pH р-ра. При небольшом содержании Bi в сильнокислом р-ре синий комплекс с реактивом не образуется. По предположению автора, при pH 3—4 определению Bi мешают только Fe^{3+} и Th (4+), образующие с реактивом красные комплексы. Pb, Cu, Cd, Ag, Co, Ni, Mn, Zn, Al, Ca, Mg, Be, Sn, Na, K и аммоний не мешают. Мешают значительные кол-ва хлоридов, фосфатов, фторидов, тартратов, оксалатов и цитратов. Н. П.

65291. Определение ниобия и молибдена в тройных сплавах урана. Милнер, Барнетт, Бейкон (The determination of niobium and molybdenum in uranium ternary alloys. Milner G. W. C., Barnett G. A., Bacon A.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1956, № C/R, 1805, 11 p., ill. (англ.)

Nb (при содержании 2—30%) извлекают из сплавов, содержащих > 60% U и 5—20% Mo, экстракцией метилизобутилкетоном из р-ра, 10 *M* по HF, 6 *M* по H_2SO_4, 2,2 *M* по NH_4F, с последующей реэкстракцией разб. H_2O_2. Объединенные водн. вытяжки выпаривают до паров SO_3 и отделяют Nb от большей части Mo осаждением NH_4OH. Осадок растворяют в HCl, осаждают Nb из среды 2 н. HCl галловой к-той, отфильтровывают и сжигают до Nb_2O_5. Погрешность определения от —0,3 до + 0,1%. Mo определяют в отдельной пробе после растворения ее в $HNO_3 + HF$ и выпаривания до паров SO_3 фотометрич. методом в форме роданидного комплекса. Во избежание гидролиза Nb маскируют $H_2C_2O_4$. Погрешность определения $\sim 0,5\%$. М. П.

65292. Дифенилкарбазон как внутренний индикатор в объемном анализе. Определение молибдена при помощи нитрата свинца. Дешмукх (Diphenylcarbazone as an internal indicator in volumetric analysis; determination of molybdenum by lead nitrate. Deshmukh G. S.), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 27—28 (англ.)

К р-ру $Pb(NO_3)_2$ добавляют 1—2 *мл* насыщ. спирт. р-ра дифенилкарбазона, равный объем спирта и р-р, окрашенный в розовый цвет, медленно титруют при постоянном перемешивании р-ром молибдата аммония. Окраска исчезает по мере образования молибдата свинца, снова возникает по добавлении нескольких капель молибдата и исчезает при перемешивании. Конечная точка характеризуется быстрой коагуляцией осадка и появлением отчетливой, не исчезающей розовой окраски (количественно образуется $Pb(MoO_4)$). Переход окраски обратим. Погрешность определения от + 0,15 до —0,59 *мг*. М. П.

65293. Колориметрическое определение молибдена при помощи фенилгидразина в нержавеющих и хромомолибденовых сталях. Пеннек, Мютт, Монье (Dosage colorimétrique du molybdène par la phénylhydrazine dans les aciers inoxydables et au chromomolybdène. Pennec L., Mutte A., Monnier M.), Chim. analyt., 1956, **38**, № 3, 94—95 (франц.)

При взаимодействии между Mo (6+) и хлоргидратом фенилгидразина (I) в кислой среде образуется красное стабильное комплексное соединение. При содержании Mo < 1% употребляют навеску 100 *мг*, 1—4% 30 *мг*. Навеску растворяют в 10 *мл* конц. HCl, окисляют 1—2 *мл* H_2O_2, выпаривают досуха и остаток обрабатывают водой. Fe^{3+} восстанавливают 10—12 *мл* насыщ. р-ра SO_2, содержащего 1% HCl, кипятят, прибавляют 50 *мл* 50%-ной CH_3COOH, прибавляют 1,5 *г* **I**, кипятят 5 мин., охлаждают, прибавляют 25 *мл* конц. CH_3COOH и разбавляют до 10 *мл*, фотометрируют в 1-*см* кювете при 500 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта, не содержащий I и не подвергавшийся кипячению. Относительная погрешность $\leqslant 0,05\%$. Д. К.

65294. Аналитическая химия. Аналитическая химия урана. Исибаси, Сато (分析化學. ウラニウムの分析化學. 石橋雅義. 佐藤昌憲), 科學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 1, 6—9 (япон). Обзор. А. Б.

65295. Определение никеля, хрома и молибдена при помощи спеккер-фотометра. Уиннинг, Миллер (Determination of nickel, chromium and molybdenum using the spekker absorptiometer. Winning J., Miller S.), Metallurgia, 1956, **53**, № 315, 50—52 (англ.)

Для определения Cr растворяют 1 *г* анализируемой стали в 40 *мл* р-ра, содержащего в 1 *л* по 150 *мл* H_2SO_4 и H_3PO_4, подкисленного несколькими каплями HNO_3. При анализе высоколегированных сталей прибавляют небольшое кол-во HCl. После растворения р-р разбавляют до ~ 100 *мл*, доводят до кипения, добавляют по каплям насыщ. р-р $KMnO_4$ до неисчезающей яркорозовой окраски, затем добавляют 2 таблетки по 0,75 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$ и 3—4 капли конц. HCl. При наличии Cr р-р окрашивается в оранжево-желтый цвет. После ~ 1-минутного кипячения и охлаждения р-р разбавляют до 200 *мл* и фотометрируют в спеккер-фотометре с 2-*см* кюветой и фиолетовым фильтром № 601. В качестве контрольного р-ра употребляют р-р чистого Fe, аналогично обработанный. При определении Ni 100 *мл* анализируемого и контрольного р-ров разбавляют до 250 *мл* и 10 *мл* каждого обрабатывают аммиачным р-ром глиоксима и J_2 до развития коричнево-красной окраски, затем разбавляют до 100 *мл* и измеряют разность показаний при использовании 1-*см* кюветы и зеленого фильтра № 604. Для определения Mo добавляют к 20 *мл* р-ра стали последовательно по 10 *мл* 50%-ной H_2SO_4, 10%-ного KBr, 10%-ного KSCN и 10%-ного $SnCl_2$,

XUM

содержащего 5% HCl, и разбавляют до 100 *мл*. К контрольному р-ру добавляют перечисленные реактивы, кроме р-ра KSCN. Черее 5 мин. измеряют разность показаний при использовании 4-*см* кюветы и зеленого фильтра № 604. Описанные методы быстры и требуют незначительных расходов. Б. Т.

65296. Потенциометрическое определение двухвалентного железа при помощи феррицианида калия. Витман (Die potentiometrische Bestimmung von Eisen (II) mit Kaliumhexacyanoferrat (III). Wittmann G.), Z. analyt. Chem., 1954, **141**, № 4, 241—246 (нем.)

Потенциометрич. титрование Fe^{2+} р-ром $K_3Fe(CN)_6$ (**I**) осуществляли с Pt-электродом и насыщ. к. э. в атмосфере N_2. 20 *мл* 0,1 н. р-ра соли Мора титровали 0,1 н. **I**; установлено, что при повышении содержания 12%-ной HCl в интервале от 10 до 100 *мл* конечная точка становится более отчетливой. При титровании 20 *мл* 0,1 н. р-ра соли Мора 0,1 н. **I** в 100 *мл* 12%-ной HCl в присутствии переменных кол-в Fe^{3+} (вводимого в форме р-ра $FeCl_3$ с содержанием Fe 10 *г/л*) установлено, что при добавлении $\geqslant 2$ *мл* р-ра $FeCl_3$, введение первых капель р-ра **I** вызывает выпадение синих хлопьев в р-ре, что указывает на адсорбирование ионов Fe^{3+} на поверхности $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Присутствие достаточно большого кол-ва Fe^{3+} препятствует адсорбции ионов Fe^{2+}; необходимое кол-во $FeCl_3$ зависит от содержания $Fe(CN)_2$ в титрованном р-ре. При титровании 0,1 н. р-ра соли Мора 0,1 н. **I** в присутствии 100 *мл* 12%-ной HCl и 5 *мл* р-ра $FeCl_3$ получены достаточно точные результаты. Присутствие As_2O_3, Zn, Cu, Pb, Mn, Co, Ni, Cd и Sb не мешает. Метод применим для анализа пиритных огарков и для определения V (5+) (к р-ру соли Fe(2+) добавляют р-р ванадата и титруют р-ром **I**) Для установления титра употребляют карбонил железа, растворяемый в HCl, прокипяченной в атмосфере N_2. Т. Л.

65297. Определение железа (2) методом хроматографического анализа. III. Хохлова О. И., Аптеч. дело, 1956, 5, № 2, 53—56

Для определения Fe^{2+} строят калибровочную кривую. Через 5 трубок (диам. 5,8, длина 50 *мм*, высота слоя Al_2O_3 45 *мм*) пропускают H_2, вводят по 0,1 *мл* р-ра $FeSO_4$ с конц-ией 10^{-3}; $5 \cdot 10^{-3}$; 10^{-2}; $2{,}5 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$ *M* при разности давлений в 20 *мм* рт. ст.; через 2 мин. вводят по 0,2 *мл* насыщ. р-ра диметилглиоксима в C_2H_5OH и пропускают смесь NH_3-H_2. Высоту зоны диметилглиоксимата Fe (2+) определяют с погрешностью 0,5—0,8%. Для построения кривой по оси абсцисс откладывают конц-ию р-ра (в молях), по оси ординат — высоту зоны (в *мм*). В присутствии Fe^{3+} измеряют суммарную высоту зон Fe (2+) и Fe (3+), обнаруживают Fe (3+) при помощи $K_4[Fe(CN)_6]$, измеряют высоту зоны и вычитают ее из суммарной. pH исходного р-ра должен быть постоянным. Для учета влияния различных компонентов строят калибровочную кривую смеси чистой соли и изучаемого компонента. Аналогичную кривую можно получить для Ni^{2+}. Для чистых р-ров Fe^{2+} и Ni^{2+} общая закономерность выражается ур-нием $h = ac^n$, где h — высота зоны (в *мм*), c — конц-ия р-ра (в молях), a и n — константы. При анализе порошков или пилюль навеску 0,03 *г* растворяют в 1 *мл* воды, подкисляют 1 каплей конц. H_2SO_4 и разбавляют до 10 *мл*. Определение продолжается 5 мин., построение калибровочной кривой 25—30 мин. Наилучшие результаты при pH 1,3 получены при конц-ии Fe^{2+} 10^{-3} — $5 \cdot 10^{-2}$ *M*, Fe^{3+} до 10^{-3} *M*. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 5769. М. П.

65298. Спектрофотометрическое определение железа в сплавах олова и свинца при помощи *о*-фенантролина. Ота (o-フエナンスロリンによる錫および鉛合金中の鉄の光度定量法. 太田一男), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 1, 3—7(япон.; рез. англ.)

Разработан фотоколориметрич. метод определения Fe в антифрикционных сплавах и припоях. Пробу сплава растворяют, добавляют H_2SO_4, осаждают Pb в форме $PbSO_4$ и отгоняют из р-ра Sn, Sb и As кипячением при 200—220° с HBr. Для отделения Fe от Cu и Zn его осаждают на носителе $Al(OH)_3$ в форме гидроокиси, растворяют осадок в разб. H_2SO_4, упаривают р-р до 5 *мл*, нейтрализуют NH_4OH, добавляют в указанной последовательности 2 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), буферный р-р CH_3COONa - CH_3COOH, $NH_2OH \cdot HCl$, р-р *о*-фенантролина и через 20 мин. фотометрируют окраску оранжево-красного комплекса Fe(2+) с *о*-фенантролином при 508—515 *мμ* и т-ре $> 20°$. Мешают Sn, Sb, As, Pb и Cu при содержании > 15 *γ/мл* и Zn при > 30 *γ/мл*. Закон Бера выполняется при 0,02—0,3 *мг* Fe. Б. З.

65299. Фотометрическое определение никеля с помощью натрийдиметилглиоксима. Нильш, Гифер (Photometrische Nickelbestimmung mit Natriumdimethylglyoxim. Nielsch Walter, Giefer Lieselotte), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 522—527 (нем.; рез. англ., франц.)

Преимуществом Na-диметилглиоксима (**I**) является его значительная растворимость в воде. Для определения Ni к пробе аммиачного анализируемого р-ра, содержащей 10—130 γ Ni, добавляют 2 *мл* 10%-ного р-ра тартрата Na и 10 *мл* 5%-ного р-ра **I**, перемешивают и приливают из бюретки точно 30 *мл* $CHCl_3$. Смесь интенсивно встряхивают 1 мин. и бо́льшую часть органич. слоя переносят в колбочку с притертой пробкой с 2 *г* Na_2SO_4, а затем фотометрируют, используя свет лампы накаливания с фильтром S38E или ртутной лампы (366 *мμ*); в последнем случае коэфф. поглощения не зависит от толщины поглощающего слоя. Ошибка определения 1 *γ/мл* Ni составляет — 3% и повышается до — 5% при конц-ии Ni 0,7 *γ/мл*. При использовании метода для определения Ni в железе и его соединениях Fe переводят в трехвалентное состояние и маскируют винной к-той или тартратом Na. Точность определения Ni составляет в этом случае ± 1%. Н. П.

65300. Быстрый метод определения кобальта в асболановых рудах. Шэнь Бан-жу (鈷土礦中鈷的快速測定法. 沈邦儒), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, 1954, **20**, № 2, 95—101 (кит.)

Разработан колориметрич. метод, основанный на развитии синей окраски хлоркобальтовой к-ты в конц. солянокислых р-рах. Показано, что присутствующие в руде большие кол-ва SiO_2, MnO, Al_2O_3 и Fe_2O_3 и заметные кол-ва CaO, ZnO и NiO мало влияют на точность определения Co в присутствии $SnCl_2$, что позволяет опустить отделение этих элементов и сократить продолжительность анализа пробы руды до 2 час. и пробы Co-содержащего р-ра — до 10 мин. Результаты метода сравнены с результатами электролитич. и колориметрич. (с нитрозо-R-солью) методов; отмечена хорошая сходимость. В. М.

65301. Метод количественного определения драгоценных металлов в промывных и сточных водах. Даванков А. Б., Лауфер В. М., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 294—295

Для извлечения и разделения большинства драгоценных и благородных металлов методом ионного обмена предложено 2 варианта: статический и динамический. 1. В исследуемую воду вносят при непрерывном перемешивании 5—15 *г* воздушно-сухого тонкоизмельченного анионита и устанавливают pH р-ра 6,5. Через 2—3 часа наступает полная коагуляция и выпадают твердые частицы. Р-р фильтруют, осадок промывают, озоляют и купелируют. Cu и Ag, если они содержатся в Au-

сплаве, определяют дополнительной обработкой развальцованного королька горячей HNO_3. 2. Определение выполняют в стеклянной трубке высотой 70—80 *мм*, с внутренним диам. 5—8 *мм*. В трубку помещают 5—10 *г* анионита, который предварительно переводят в SO_4, Cl- или CO_3-форму. Через колонку пропускают сверху вниз со скоростью 5—10 *мл/мин* производственные сточные воды, анионит промывают водой, переносят в тигель и сжигают. Извлечение драгоценных металлов из золы осуществляют обычным методом. Присутствие Cr_2O_3 мешает. Чувствительность метода 1—2 *мг/л*. Д. К.

65302. Аналитическое применение некоторых органических соединений. Сообщение II. Определение палладия при помощи *п*-аминосалициловой кислоты. Датта (Analytical aspects of some organic compounds. Part 2. Determination of palladium by *p*-aminosalicylic acid. Datta Sachindra Kumar), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 12, 785—790 (англ.)

При взаимодействии Pd^{2+} с *п*-аминосалициловой к-той (**I**) при pH 3,7—4,2 образуется нерастворимое желтое комплексное соединение $Pd(C_7H_6O_3N)_2$ (**II**). Р-р $PdCl_2$ нейтрализуют по конго красному 0,1 н. NaOH, разбавляют до 40 *мл*, нагревают до 40° и при перемешивании вводят 2%-ный спирт. р-р **I** или 1%-ный водн. р-р **I** до полноты осаждения (1 *г* **I** на 0,2 *г* Pd). Смесь выдерживают 15 мин. при 40 и 18 час. при 18—20°. Осадок промывают водой (40°), горячим спиртом и снова водой и сушат при 110°. Фактор пересчета на Pd 0,2224. Рекомендуется употреблять спирт. р-р **I**. Присутствие NH_4^+ препятствует осаждению **II**. Cu, Al, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Co, Ni не мешают. При осаждении Pd при $< 45°$ Pt, Au, U и V не мешают. Ti маскируют сульфосалициловой к-той, но избыток последней замедляет процесс осаждения II. Fe, Zr и Th мешают. При объемном определении **II** бромируют р-ром KBr—$KBrO_3$, получая дибромпроизводное. 1 атом Pd (2+) эквивалентен $4Br_2$; отсюда 1 *мл* 1 н. $KBrO_3$ эквивалентен 0,01334 *г* Pd. **II** растворяют в миним. кол-ве 0,1 н. NaOH, добавляют 5 *мл* HCl (1 : 1); кипятят 2 мин., охлаждают, разбавляют до 50 *мл* и бромируют обычным способом; избыток Br_2 определяют иодометрически. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 58399. Т. Л.

65303. Количественное определение борной кислоты, солей железа и алюминия при их совместном присутствии. Щиголь М. Б., Бурчинская Н. Б., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 1, 106—110

Использован ранее предложенный (Ж. аналит. химии, 1952, **5**, 289) метод определения Fe^{3+} и Al^{3+} при совместном присутствии потенциометрич. титрованием р-ром тетрабората натрия (**I**). Борная к-та (**II**) определению не мешает. При определении Fe^{3+}, Al^{3+} и BO_3^{3-} в отсутствие минер. к-ты потенциометрически титровали 0,1 н. р-ром **I** с индикаторным электродом Pt/Pt-чернь; по первому скачку потенциала (СП) определяли содержание Fe^{3+}, по второму СП — сумму $Fe^{3+} + Al^{3+}$; кол-во Al^{3+} находили по разности. В аликвотной части р-ра **II** титровали 0,1 н. р-ром NaOH (*А мл*) по фенолфталеину после прибавления к пробе необходимого для связывания Fe^{3+} и Al^{3+} кол-ва 0,1 н. р-ра **I** (*В мл*) и глицерина в кол-ве, равном по объему исходному р-ру. Число *мл* 0,1 н. **II** (*С мл*) в пробе вычисляли по ф-ле $C = A - 2B$. В присутствии минер. к-ты к пробе прибавляли 10-кратный избыток 0,1 н. $Na_2C_2O_4$ и минер. к-ту титровали 0,1 н. р-ром **I** по метиловому красному. Аликвотную часть р-ра потенциометрически титровали 0,1 р-ром н. **I**; по первому СП определяли сумму минер. к-та $+Fe^{3+}$, по второму — сумму минер. к-та $+ Fe^{3+} + Al^{3+}$. **II** определяли так же, как и в первом случае. Метод проверен на искусств. смесях; получены точные результаты. В. М.

65304. Определение бора в природных водах методом прямого титрования. Коновалов Г. С., Гидрохим. материалы, 1955, **25**, 224—236

Видоизменен метод и усовершенствован прибор Сумулеану и Ботемату (Sumuleanu C., Botezatu M., Mikrochemie, 1936, **21**, 75—81) для определения малых кол-в B; титруют 0,01 н. р-ром $Ba(OH)_2$ в присутствии маннита (pH р-ра 7,6) в токе свободного от CO_2 воздуха. Погрешность определения 0,1 *мг* B $\pm$ 5%; чувствительность метода доведена до 0,4 *мг/л*. Присутствие P_4^{3-} и SiO_3^{2-} не мешает. Метод проверен на искусств. смесях и природных водах. В. М.

65305. К методике спектрального определения углерода в сталях. Попов Л. В., Соколова Р. В., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1955, **115**, № 12, 25—39

Описан оптимальный режим разряда низковольтной искры (НИ) для определения углерода. Сделано сравнение результатов применения НИ и высоковольтной искры (ВИ). Работа проведена на среднем спектрографе при ширине щели 0,02 *мм*, фотопластинки диапозитивные, особо контрастные, чувствительностью 0,6 по ГОСТ. НИ по схеме Абрамсона (Ж. техн. физики, 1949, **19**, № 5, 611; Завод лаборатория, 1948, **14**, № 9, 1135) при параметрах *C* 10 *μф*, C_1 0,01 *μф*, C_2 100 *см*, самоиндукция 9500 *см*, *R* 65 *ом* и R_1 10 000 *ом*. Аналитич. линии: C 2296,89 — Fe 2298,23 A. Верхний электрод медный, сила тока 4*а*, искровой промежуток 1 *мм*. Обыскривание 40 сек., экспозиция 80 сек. Градуировочные графики в координатах $\Delta S - \lg C$ имеют угловой коэфф., равный 0,5. Для получения ВИ применен генератор ИГ-2 без самоиндукции, при емкости 0,02 *μф*, силе тока 3*а*. Искровой промежуток 1 *мм*, экспозиция 1 мин., обыскривание 20 сек. НИ наиболее пригодна для конц-ий 0,2—0,8%, ВИ для 0,2—1,2%. При применении ВИ хорошую точность дает метод контрольного эталона. Вероятная ошибка анализа в пределах 4—7%. Г. К.

65306. Титрование цианидов щелочных металлов раствором сульфата никеля. Мукояма (硫酸ニッケル標準溶液によるシアン化アルカリの容量分析方法，向山朝之)，分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 1, 12—16 (япон.; рез. англ.)

К р-ру ~ 0,3 *г* цианида щел. металла добавляют 2—30 *мл* 6 н. NH_4OH, разбавляют до 100 *мл*, добавляют 0,03—0,05 *г* порошка мурексида (смесь с NaCl, 0,4 : 100) в качестве индикатора и титруют немедленно $(CN)^-$ стандартным 0,1 н. р-ром $NiSO_4$ до перехода окраски р-ра из розовато-фиолетовой в желтую. Конечная точка отчетлива. Не мешают галогениды, карбонаты, ацетаты, роданиды, нитраты, сульфаты, фосфаты, оксалаты, ферроцианиды и хроматы. Мешают феррицианиды, Ni, Co, Ag, Cu и Ca; последний осаждают добавлением избытка $Na_2C_2O_4$ перед титрованием. Если исходный $NiSO_4$ загрязнен примесями, то для установки титра рекомендуется сравнение расхода р-ра при титровании KCN с расходом $AgNO_3$ при титровании по классич. методу Либиха—Дениже. Б. З.

65307. Весовое определение кремневой кислоты. Иверсен (Gravimetrisk bestemmelse af kiselsyre. Iversen Af. E.), Kemisk, 1956, **37**, № 1, 1—2 (дат.)

Метод весового определения SiO_2 осаждением в присутствии желатины применен для анализа силикатного кирпича, полевого шпата, глины и цемента. 0,6—0,7 *г* силикатного кирпича сплавляют с 4 *г* $NaKCO_3$; плав растворяют в 6 н. HCl, выпаривают до консистенции студня, прибавляют 12,5 *мл* конц. HCl и 12,5 *мл* воды, в которой растворена $^1/_3$ листка желатины. Быстро нагревают и выдерживают 45—75 сек. при 70°. После

XUM

охлаждения снова прибавляют 6 *мл* конц. HCl и 6 *мл* воды с 1/4 листка желатины, нагревают и выдерживают 45—60 сек. при 70°. Через ~ 18 час. фильтруют и промывают кипящей водой до отрицательной р-ции на Cl^-. Фильтр сжигают и остаток прокаливают 20 мин. на пламени паяльной горелки. Остаток обрабатывают смесью H_2F_2-H_2SO_4; остаток состоит главным образом из $NaKSO_4$, фактор пересчета на $NaKCl_2$ 0,84. При анализе полевого шпата, глины и цемента поступают таким же образом, но т-ру 70° поддерживают соответственно 6 и 3 мин. Можно также нагреть смесь HCl и р-ра желатины до 70°, выдержать при этой т-ре 15 сек., охладить в проточной воде (10 сек.) и влить в р-р плава. Смесь выдерживают 2 мин. при 70°. Метод очень точен. По мнению автора, осаждение SiO_2 обусловлено не желатиной, но его фракцией, гидролизуемой HCl. Присутствие Al и Fe в полевом шпате замедляет гидролиз желатины, и поэтому степень гидролиза, необходимая для колич. осаждения SiO_2, достигается позднее. К. Ш.

65308. О кондуктометрическом титровании кремнекислых солей. Пасовская Г. Б., Тр. Туркм. гос. мед. ин-та, 1955, 5—6, 384—387

Наиболее удобным реактивом для кондуктометрич. определения SiO_3^{2-} является $Pb(CH_3COO)_2$ (**I**). Во избежание больших погрешностей для каждой области конц-ий SO_3^{2-} употребляют р-р **I** определенной конц-ии **I**. При соответствующем подборе конц-ий **I** погрешность соответствует 0,43—1,13% SiO_2. K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, NO_3^-, Cl^- и SO_4^{2-} определению не мешают; ионы Fe, NH_4^+, CO_3^{2-}, HCO_3^- мешают. М. П.

65309. Определение кремния в фторосиликатах без удаления фтора. Шелл (Determination of silica in fluosilicates without removal of fluorine. Shell H. R.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 2006—2007 (англ.)

Добавление 0,5—1,0 *г* Al в виде $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ к HCl перед выпариванием р-ра HCl по обычному методу определения Si позволяет количественно определить Si в фторосиликатах без предварительного отделения F. Метод применим к большинству встречающихся в природе фторосиликатов (слюды, амфиболы, турмалин, топаз, фосфатные руды, любые руды, содержащие < 10% F). Ошибка определения ⩽ 0,2% при навеске ~ 1 *г*. Методика не проверялась на образцах с высоким содержанием F или низким содержанием Si (напр. плавиковый шпат). Фтор определяют из отдельной навески обычным путем. А. З.

65310. Об одном улучшенном методе фотометрического определения кремния в чугуне. Моштев Р., Докл. Болгар. АН, 1955, **8**, № 2, 25—28 (рез. англ.)

Навеску чугуна (0,5—5% Si) 0,1 *г* при нагревании на водяной бане обрабатывают 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 8), нагретой до 80—90°. Добавляют 5 *мл* HNO_3 (1 : 3,5), нагревают еще 2—3 мин., охлаждают, перемешивают и разбавляют до 250 *мл*. К 5 *мл* полученного р-ра добавляют 8 *мл* 0,15 н. H_2SO_4 и 5 *мл* 5%-ного р-ра молибдата аммония, перемешивают и через 3—4 мин. добавляют 12 *мл* 8 н. H_2SO_4, 4 *мл* 0,3%-ного р-ра $N_2H_4 \cdot 2HCl$, перемешивают и нагревают 5 мин. на кипящей водяной бане. Охлаждают, разбавляют до 50 *мл* и фотометрируют с красным фильтром S 72 в 1- или 2-*см* кювете фотометра Пульфриха. Окраска устойчива несколько часов. Одновременно проводят контрольный опыт (р-р соли Fe^{3+})). Калибровочную кривую строят по р-рам чугуна с известным содержанием Si. Закон Бера выполняется при 0,2—2 γ/*мл* Si. При 2,51—4% Si и серийной работе погрешность ± 0,05%. Метод применяют на практике; с незначительными изменениями он может быть использован для определения Si в низколегированных сталях. М. П.

65311. Определение аммиака в аммонийных солях в присутствии тиомочевины с помощью $Cb(OH)_2$. Применение метода для определения активности энзимов. Приставка, Крчмери (Stanovenie amoniaku v amónnych soliach za prítomnosti močoviny pomocou $Cd(OH)_2$. Upravená metóda na stanovenie aktivity enzýmov. Prístavka D., Krčméry V.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 3, 183—187 (словац.; рез. русс., нем.)

Метод основан на колич. вытеснении аммиака из аммонийных солей, поглощении выделяющегося газа 0,02 н. р-ром H_2SO_4 и оттитровывании непрореагировавшей к-ты 0,02 н. р-ром KOH по метиловому красному. В качестве реактива применяют 5%-ную суспензию $Cd(OH)_2$, стабилизированную альбумином. Тиомочевина во время отгонки NH_3 не разлагается; ее разложение наблюдается только после кипячения в течение 9 мин. Поправка на глухой опыт не превышает 0,35 *мл* 0,02 н. H_2SO_4. Н. П.

65312. Спектрофотометрическое определение небольших концентраций гидразина в воде. Фрейер, Реш (Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Hydrazinkonzentrationen im Wasser. Freier R., Resch G.), Z. analyt. Chem., 1956, **149**, № 3, 177—181 (нем.)

Предлагаемый способ является видоизменением ранее описанного метода (Watt G. W., Chrisp J. D., Analyt. Chem., 1952, **24**, 2006), основанного на образовании хиноидного соединения при взаимодействии гидразина (**I**) с *n*-диметиламинобензальдегидом (**II**) в водно-спирт. р-ре. Максимум поглощения соединения находится при 458 *мμ*. Для определения **I** к 10 *мл* анализируемой воды добавляют 10 *мл* 2%-ного спирт. р-ра **II**, 1 *мл* конц. H_2SO_4, и после охлаждения р-ра до 20—25° разбавляют его не содержащей **I** водой до 50 *мл*, выжидают 10 мин. для достижения постоянной интенсивности окраски и фотометрируют при 458 *мμ*. Закон Бера при конц-ии **I** от 0 до 5000 γ/*л* выполняется. Применяя 5-*см* кюветы, определяют до 2—5 γ/*л* **I**. В особых условиях можно определить до 50 *мг/л* **I**. Даже большой избыток аммиака и гидроксиламина не мешает; мочевина и семикарбазид мешают. Н. П.

65313. Полярографическое определение смешанной натриево-аммониевой соли гидроксиламиндисульфокислоты или гидроксиламинов. Гашпарик (Polarografické stanovenie hydroxylamindisulfonanu sódnoamónneho, respektíve hydroxylamínov. Gašparik Josef), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 2, 78 (чеш.; рез. русс., англ.)

Для определения $HON(SO_3Na)SO_3NH_4$ (применяемой в произ-ве ε-капролактама) или NH_2OH к 50 *мл* водн. р-ра циклогексанона (**I**) с конц-ией ~ 30 *г/л* (р-р А) добавляют 5 *мл* исследуемого р-ра, кипятят 30 мин. и разбавляют до 200 *мл*; 0,5 *мл* полученного р-ра смешивают с 5 *мл* 5 н. р-ра NH_4OH, насыщ. NH_4Cl и содержащего 0,5 *г* желатины на 1 *л*, и полярографируют от —0,8 *в* (высота волны h_1); параллельно полярографируют в тех же условиях 0,5 *мл* р-ра **I** известной конц-ии (c_1, в *г* на 200 *мл*; высота волны h_2). Искомую конц-ию (в *г/л*) находят по ф-ле $x = (c_2 - h_1 c/h_2)\,473{,}2$, где c_2 — конц-ия **I** в р-ре А (в *г* на 200 *мл*). Погрешность ±0,2 *г/л*, продолжительность определения 65 мин. Т. А.

65314. Реактив для колориметрического определения фосфата и арсената. Хан, Лукхаус (Ein vorzügliches Reagens zur colorimetrischen Bestimmung von Phosphat und Arsenat. Hahn F. L., Luckhaus Rosemarie), Z. analyt. Chem., 1956, **149**, № 3, 172—177 (нем.)

Для приготовления молибденового реактива используют хорошо растворимый ортомолибдат натрия (I), который восстанавливают сульфатом гидразина (II). 6,85 *г* дигидрата I и 400 *мг* II растворяют в 100 *мл* воды, приливают к р-ру 100 *мл* конц. H_2SO_4 и, охлаждая, разбавляют до 1 *л* водой. Важным преимуществом реактива является определенное соотношение между 5- и 6-валентным молибденом, соответствующее предполагаемой ф-ле $[(MoO)^{3+}]_2[(MoO_4)^{2-}]_3 \cdot 6H_2O$. Для колориметрич. определения фосфатов смешивают 4 объема анализируемого р-ра с 1 объемом реактива, чтобы конц-ия P_2O_5 в смеси составляла 0,15—7,5 γ/*мл*. Смесь нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане, в случае необходимости после охлаждения разбавляют до определенного объема и измеряют интенсивность окраски при 640 *мμ*. В случае анализа почвенных вытяжек пользуются сравнением анализируемого р-ра с рядом стандартов, прошедших ту же самую обработку. При конц-ии $P_2O_5 < 0{,}1$ γ/*мл* и $> 6{,}2$ γ/*мл* результаты определения ненадежны. Хранение реактива в течение 3 недель не ухудшает результаты анализа. Н. П.

65315. Новые результаты для микроопределения фосфорной кислоты и их использование для определения наиболее легко растворимых фосфатов в почвах. Феррари (Neue Ergebnisse zur Mikrobestimmung der Phosphorsäure und ihre Anwendung zur Bestimmung der leichtest löslichen Phosphate in Böden. Ferrari Carlo), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 551—564 (нем.; рез. англ., франц.)

В результате ряда работ автора, выполненных в 1951—1955 гг., установлено, что фосфорномолибденовая к-та (I) и кремнийномолибденовая к-та (II) содержатся в р-рах в желтой и бесцветной формах, находящихся в равновесии друг с другом. Равновесие между обеими формами I с повышением т-ры и понижением кислотности р-ра смещается в сторону желтой формы. В случае II т-ра и кислотность почти не влияют на состояние равновесия между обеими формами. Фосфорномолибденовая синь (III), полученная из различных форм I, имеет различные спектры поглощения. Для получения воспроизводимых результатов определения P необходимо создавать условия, благоприятствующие смещению равновесия в сторону преимущественного образования желтой формы, и применять такие восстановители, как сульфат гидразина или аскорбиновая к-та, которые восстанавливают только эту форму. При действии таких восстановителей сначала быстро и на холоду восстанавливается часть Mo (6+) в Mo (5+), а затем начинается медленная стадия стабилизации структуры III. Повышение кислотности р-ра замедляет первую и ускоряет вторую стадии р-ции. Нестабилизировавшаяся III на холоду и при нагревании гораздо устойчивее по отношению к к-там, чем I. В отличие от I к-та II, образовавшаяся в слабокислом р-ре, гораздо более устойчива к к-там. Эти наблюдения положены в основу нового метода определения наиболее легко растворимого P, усваиваемого корнями растений. В новом методе III образуется в забуференном р-ре с pH 4,8, который не отделяется от анализируемой почвы. Благодаря этой особенности метода предупреждается установление равновесия между ионами PO_4^{3-} почвенной вытяжки (которые необратимо связываются в I) и самой почвой. Общее содержание растворяющегося P находят после разрушения органич. фосфатов почвы. Вычитая отсюда содержание минерального P, находят кол-во органически связанного P в почве. Присутствие растворимой кремневой к-ты не мешает определениям. Описание методики определений приводится. Н. П.

65316. Колориметрическое определение фосфора в сталях и медных сплавах Элуэлл, Вильсон (The colorimetric determination of phosphorus in steel and copper-base alloys. Elwell W. T., Wilson H. N.), Analyst, 1956, **81**, № 960, 136—143, Discuss. 143—144 (англ.)

Способ основан на образовании желто-оранжевой фосфорнованадиевомолибденовой к-ты $H_3PO_4 \cdot VO_3 \cdot 11MoO_3$ (I), экстрагируемой *изо*-$C_5H_{11}OH$ (II). При определении P в сталях 0,25 *г* стружки (0,025—0,045% P) растворяют в смеси 5 *мл* HCl (уд. в. 1,18) и 5 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,42). Добавляют 5 *мл* $HClO_4$ (уд. в. 1,54), упаривают до паров $HClO_4$, кипятят 10—15 мин., накрыв стакан стеклом, охлаждают, добавляют 25 *мл* воды (в присутствии W добавляют 10 *мл* теплой воды, фильтруют и промывают осадок 30 *мл* теплой воды; в присутствии Cr добавляют 10 *мл* H_2SO_3), кипятят 10 мин., к кипящему р-ру прибавляют 5 *мл* 20%-ной HNO_3, кипятят 2—3 мин., добавляют 25 *мл* свежеприготовленного ванадата-молибдата аммония (р-р A) (1 *г* NH_4VO_3 растворяют в $\sim$ 300 *мл* воды, добавляют 140 *мл* HNO_3 уд. в. 1,42, р-р 40 *г* $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ в $\sim$ 400 *мл* воды и разбавляют до 1 *л*), охлаждают до 20°, разбавляют до 80 *мл* и экстрагируют I 10 *мл* II в течение 2—3 мин. с 5-минутным отстаиванием. Спирт. слой фильтруют и фотометрируют в 1-*см* кювете при 20° и 426 *мμ*. При определении P в Cu-сплавах 0,25 *г* стружки растворяют в смеси 2,5 *мл* HCl, 2,5 *мл* HNO_3 и 5 *мл* воды, разбавляют до 25 *мл*, нагревают до 80°, добавляют 25 *мл* р-ра A и далее ведут определение, как указано выше. Продолжительность определения $\leqslant$ 1,5 часа. Закон Бера выполняется при содержании в пробе 0,02—0,15 *мг* P. Fe, Cr (3+), Ni и Cu не мешают. Б. З.

65317. Непрерывное измерение количества растворенного в воде кислорода. Левин, Уоррен, Цивоглу, Уокер (Continuous measurement of dissolved oxygen in water. Levine H. S., Warren W. V., Tsivoglou E. C., Walker W. W.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 343—349 (англ.)

Разработан метод непрерывного измерения кол-ва O_2, растворенного в воде, основанный на законе Генри. Описана конструкция и эксплуатация прибора и приведены эксперим. данные, подтверждающие его применимость. Дана схема прибора. Б. Т.

65318. Прибор для точного количественного определения кислорода в газах (Gerät zur quantitativen Feinbestimmung von Sauerstoff in Gasen), Brennstoff-Chemie, 1954, **35**, № 15/16, 74 (нем.)

Метод определения O_2 в газах (коксовом и светильном) основан на удалении O_2 из анализируемого газа за счет поглощения р-ром $CrCl_2$. Создающаяся по сравнению с компенсационной емкостью разность давлений замеряется по изменении высоты водяного столба в капилляре. Шкала градуирована в % O_2 в интервале 0—5%. Исследуемый газ предварительно пропускают через поглотители для удаления CO_2 и H_2S. Прибор состоит, в основном, из измерительной системы и двух поглотительных сосудов, содержащих, соответственно, р-р KOH и $CrCl_2$. Кол-во анализируемого газа измеряют, пользуясь уравнительной склянкой с Hg. Погрешность определения O_2 составляет $< 0{,}02\%$. Т. Л.

65319. Непрерывное определение следов кислорода в газах. Карасек, Лойд, Лапфер, Хэусер (Continuous analysis of trace amounts of oxygen in gases. Karasek F. W., Loyd R. J., Lupfer D. E., Houser E. A.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 233—236 (англ.)

Предложен автоматич. газоанализатор для непрерывного фотоколориметрич. определения следов O_2 в газах. При окислении щел. р-ра Na-соли антрахинон-2-сульфокислоты (I) кислородом, присутствующим в смеси газов, окрашенная в красный цвет диоксиформа I переходит в бесцветную дикетоформу (степень из-

XUM

менения окраски пропорциональна кол-ву O_2), которая восстанавливается Zn-амальгамой (после фотометрирования) до красной диоксиформы I. Чувствительность прибора от 0—20 до 0—500 γ/*мл* O_2 в зависимости от калибровки. Р-р пригоден ~ 24 часа; этот срок может быть увеличен до 2—3 недель при условии промывки его моноэтиловым эфиром диэтиленгликоля для удаления постепенно образующегося CS_2. Прибор пригоден для определения O_2 в газах, не разрушающих I (азот, этилен, бутадиен). Б. З.

65320. Определение кислорода в чугуне. Гото, Судзуки, Кимура, Онума (鑄鉄中の酸素定量法について・後藤秀弘，鈴木進，木村仁，大沼明），鐵と鋼，Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1956, **42**, № 1, 49—52 (япон.; рез. англ.)

Для определения кислорода, присутствующего в чугуне в форме окисей, предложен метод фракционированной вакуум-плавки. При употреблении ванны из расплавленного Sn FeO извлекается при 1050°, MnO при 1150°, SiO_2 при 1450° и Al_2O_3 при 1750°. Установлено, что описанный способ дает лучшие результаты, чем методы с горячей HNO_3, с Cl_2 и электролитический. М. П.

65321. Цериметрическое определение перекиси водорода, кислоты Каро и надсерной кислоты в их смесях. Чаньи, Шоймоши (Cerimetrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Peroxyschwefelsäure (Caroscher-Säure) und Peroxydischwefelsäure nebeneinander. Csányi L. J., Solymosi F.), Z. analyt. Chem., 1954, **142**, № 6, 423—426 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 9709.

65322. Колориметрический способ определения серы. Сайто (硫黄の比色定量法．齋藤義治），科學，Кагаку, 1954, **24**, № 9, 476 (япон.)

65323. Спектрофотометрический метод определения субмикроколичеств серы при помощи 4-амино-4′-хлордифенила. Джонс, Летем (A spectrophotometric method for the determination of sub-micro quantities of sulphur with 4-amino-4′-chlorodiphenyl. Jones A. S., Letham D. S.), Analyst, 1956, **81**, № 958, 15—18 (англ.)

Для определения S (30—120 γ SO_4^{2-}) к анализируемому р-ру добавляют следы цетавлона (бромид цетилтриметиламмония) и 0,5 *мл* 4-амино-4′-хлордифенила (I) (0,19%-ный р-р основания в 0,1 н. HCl), перемешивают и через 2 часа центрифугируют. 0,3 *мл* прозрачной жидкости разбавляют до 25 *мл* 0,1 н. р-ром HCl. Измеряют оптич. плотность при 254 *мμ* в 1-*см* кювете. По разности оптич. плотности между контрольным (р-р SO_4^{2-} заменен водой) и испытуемым образцами и уд. коэфф. погашения I вычисляют кол-во реактива, затраченного на осаждение SO_4^{2-}, и определяют содержание SO_4^{2-}. Описаны способы определения SO_4^{2-} в присутствии PO_4^{3-} (осаждаемого в форме $MgNH_4PO_4$) и определения 20—50 γ S в органич. в-вах. Б. Т.

65324. Об аналитическом определении следов серы (сульфида) в металлическом уране. Фернандес-Челлини, Гаско-Санчес (Consideraciones sobre el control analitico de trazas de azufre (sulfuro) en uranio metal. Fernández Cellini R., Gascó Sánchez L.), An. Real sos. esp. fis. y quim., 1956, **B52**, № 2, 111—116 (исп.; рез. англ.)

Объемное и колориметрич. определение S (в форме сульфида) в металлич. U основано на обработке последнего к-той и установлении кол-ва H_2S. Сероводород окисляют разб. р-ром $Ca(ClO)_2$, избыток которого определяют иодометрически или поглощают р-ром $(CH_3COO)_2Zn$ и определяют по интенсивности окраски метиленового голубого. Чувствительность объемного метода соответствует 1 γ/*мл* S^{2-}, колориметрич. 0,2 γS^{2-} или 0,015 γ/*мл* S^{2-}. М. П.

65325. Непрерывное потенциометрическое определение следов сероводорода в водороде путем поглощения раствором иода. Чута, Бурианец (Kontinuelle potentiometrische Bestimmung von Schwefelwasserstoffspuren in Wasserstoff durch Absorption in Jodlösung. Čůta F., Burianec Z.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 41—48 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 19575.

65326. Определение сульфатов в сульфитных щелоках методом высокочастотного титрования. Нокихара, Танака, Коно (高周波滴定による亜硫酸蒸解廢液の硫酸根の定量，軒原榮三，田中龍三，河野哲郎，日本農藝化學會誌．Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, **28**, № 5, 409—413 (япон.; рез. англ.)

Для определения SO_4^{2-} в сульфитных щелоках применен метод ВЧ-титрования р-ром $BaCl_2$. Титрование ведут при 3 или 20 *Мгц*, применяют ячейку типа пробирки или пипетки. Частоту 3 *Мгц* и ячейку типа пробирки применяют только для сильно разб. р-ров; это обеспечивает большую чувствительность и простоту.

Chem. Abstrs., 1955, 49, № 9, 6600. T. Kobayashi.

65327. Определение серной и сульфоновой кислот в ненейтрализованном масле. Кали, Лавленд (Determination of sulfuric and sulfonic acids in sour oil. Cali L. J., Loveland J. West), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 224—227 (англ.)

К навеске ненейтрализованного масла 10 *г* (20 *г* при содержании $H_2SO_4 < 0,1\%$) добавляют 15 *мл* $CHCl_3$ и 0,4 *мл* воды, перемешивают до гомог. состояния и при перемешивании добавляют 50 *мл* 10%-ного р-ра $C_6H_5NH_2$ в $CHCl_3$, нагретого до кипения на паровой бане. После охлаждения до 18—20° смесь фильтруют с отсасыванием через воронку Бюхнера с фильтром средней пористости. Промывают $CHCl_3$ порциями по 10—15 *мл* при измельчении осадка ($\geqslant$100 *мл* $CHCl_3$). Фильтрат сохраняют для определения сульфокислоты (I). Остаток промывают 2—3 *мл* ацетона и отсасывают р-р. Осадок растворяют в горячей воде (4×25 *мл*), р-р титруют по фенолфталеину 0,05 н. NaOH и рассчитывают содержание H_2SO_4. Фильтрат выпаривают на паровой бане до ~20 *мл* или до полного удаления $CHCl_3$, остаток переносят при помощи равных порций воды и *изо*-C_3H_7OH в стакан (общий объем ~150 *мл*), титруют потенциометрически 0,2 н. спирт. р-ром KOH со стеклянным и Hg_2Cl_2-электродами и рассчитывают содержание I. При 0,01—0,25% H_2SO_4 среднеквадратичная погрешность 0,007%; при 3—8% I 0,097%. SO_2 не мешает. Описанный метод применим для производственного контроля. М. П.

65328. Новые методы анализа бинарных или тройных смесей сернистого и серного ангидрида и сероводорода, разбавленных газами. Паннетье, Мельцхейм, Сикар (Nouvelles méthodes de dosage de mélanges binaires ou ternaires d'anhydrides sulfureux et sulfurique et d'hydrogène sulfuré dilués dans un miliees gazeux. Pannetier Guy, Meltzheim Claude, Sicard Adrien), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 455—459 (франц.)

SO_2 в присутствии SO_3 определяют его окислением определенным кол-вом р-ра J_2 в KJ и оттитровыванием непрореагировавшего окислителя р-ром $Na_2S_2O_3$. В оттитрованном р-ре алкалиметрически определяют к-ты, образующиеся по р-циям $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$; $SO_2 + J_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$, и по полученным результатам вычисляют содержание SO_3. Совместное определение SO_2 и H_2S основано на изменении титра р-ра J_2 и повышении его кислотности вследствие протекания р-ций $SO_2 + J_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$;

XUM

$H_2S + J_2 = S + 2HJ$. Решая 2 ур-ния первой степени, вычисляют содержание H_2S и SO_2 в газовой смеси. Во избежание окислительно-восстановительного взаимодействия между SO_2 и H_2S газовая смесь до поглощения р-ром J_2 не должна соприкасаться с влагой. Для определения SO_2, SO_3 и H_2S при одновременном присутствии всех трех в-в выполняют 3 независимых измерения. Прежде всего, определенный объем анализируемого газа пропускают через титрованный р-р J_2 и определяют уменьшение конц-ии окислителя в результате его взаимодействия с SO_2 и H_2S. После оттитровывания непрореагировавшего J_2 р-ром $Na_2S_2O_3$ ту же пробу титруют NaOH по метиловому красному и метиленовому синему, определяя при этом HJ и H_2SO_4, образовавшиеся при растворении SO_3 и окислении HJ и H_2S. Вторую пробу анализируемого газа примерно такого же объема пропускают через определенный объем титрованного р-ра NaOH, который связывает SO_2, SO_3 и H_2S в соответствующие соли. Сульфид и сульфит окисляют действием конц. перекиси водорода до сульфата и затем определяют избыток NaOH в р-ре. По результатам указанных определений составляют 3 ур-ния, решением которых определяют содержание SO_2, H_2S и SO_3 в исходной газовой смеси. Схема установки для определения приводится. Н. П.

65329. Потенциометрическое титрование ионов галоидов солями одновалентной ртути. Изменение окраски адсорбционных индикаторов. М а ц у о (第一水銀塩によるハロゲン溶液の電位差滴定.示付:吸着指薬の變色について.松尾力), 工業化學雜誌, Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 11, 811—814 (япон.)

Приведены кривые потенциометрич. титрования Cl^-, Br^- и J^- р-ром $Hg_2(NO_3)_2$ в присутствии дифенилкарбазона (I), фенолового синего (II), иодфенолового синего (III) и смеси бензидина (или его производных) с р-ром $Fe(NO_3)_3$. Меркурометрич. титрование J^- дает значительную погрешность. Обсужден механизм изменения окраски индикаторов; предположено, что в случае I образуется комплекс с Hg_2^{2+}; для II и III происходит изменение степени адсорбции. Из изученных производных бензидина смесь *о*-дианизида (IV) с солями Fe^{3+} в молярном соотношении VI: $Fe^{+3} = 2:1$ дает лучшие результаты.

Chem. Abstrs 1955, 49, № 16, 10798. Katsuya Inouye.

65330. Разделение иодидов и хлоридов для аналитических целей в форме их солей с одновалентной медью. Ф у к а м а у т и, Т а к а д а (第一銅塩による沃化物と鹽化物の分析的分離について. 深間内久雄, 高田美惠子), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 10, 1014—1017 (япон.; рез. англ.)

Метод разделения J^- и Cl^- основан на различной растворимости их солей с Cu(1+) и отличается большей простотой, чем разделение в форме солей с Ag (1+). Способ пригоден для колич. разделения и определения J^- и Cl^- при их совместном присутствии, в частности в органич. соединениях.

65331. Кулонометрическое определение микрограммовых количеств иодата калия. Ф о д о р, Н и к о л и ч (Kulometrisko odredivanje mikrogramskih količina kalijumjodata. F o d o r D a n i c a, N i k o l i č K o s t a), Acta pharmac. jugosl., 1955, **5**, № 3, 133—136 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Прибор для определения KJO_3 состоит из двух электролитич. сосудов (С), в которых анодные пространства отделены от катодных тиглями Гуча. Пористые донья тиглей покрыты агар-агаром. Катодное пространство содержит 2%-ный р-р KCl. В тигель первого С помещают исследуемый р-р, 1,5 *г* KJ, 5 *мл* 6%-ной CH_3COOH (I), 50 *мл* воды, 5 *мл* р-ра крахмала (II) (2 : 1000) и избыток р-ра $Na_2S_2O_3$ (III). В тигель второго С вводят те же кол-ва KJ, I, II, III и воду до равного объема. Через оба сосудика пропускают ток постоянной силы. При появлении синего окрашивания в первом С, пропускают ток только через второй С до образования синего окрашивания одинаковой интенсивности, причем измеряют продолжительность электролиза. Результаты определения сравнены с данными колориметрич. метода с применением фотоколориметра Ланге. Н. Т.

65332. Методика количественного спектрографического анализа оловянных руд. Р у с а н о в А. К., Т а р а с о в Т. И., Сб. науч.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр., 1955, № 1, 134—135

Краткое сообщение о колич. определении Sn в рудах при конц-иях 0,01—0,1% при возбуждении спектра дугой переменного тока. Порошок пробы вдувается в зону разряда током воздуха. Способ вдувания порошка не описан. Г. К.

65333. Быстрое определение кварца, минералов, содержащих калий, и плагиоклаза. Г р е х е м (Rapid determination of quartz, potash minerals, and plagioclase feldspars. G r a h a m E. K.), Chemist Analyst, 1955, **44**, № 2, 37—38 (англ.)

Для удаления Fe к 2 *г* породы добавлят 40 *мл* 10%-ного р-ра $K_2C_2O_4$, нагревают до ~ 80°, добавляют 10 *мл* ~10%-ного р-ра $H_2C_2O_4$, вносят полоску металлич. Mg, выдерживают при перемешивании 3—5 мин. при 90—95°, добавляют 5 *мл* ~10%-ного р-ра $H_2C_2O_4$, нагревают до побеления частиц породы и центрифугируют. Осадок промывают 50 *мл* 5%-ного р-ра NaCl, CH_3OH и ацетоном и сушат при 100°. На предметное стекло наносят каплю суспензии замазки в амилацетате, сушат до отлипа, наносят поверх равномерный слой частиц породы, свободных от Fe и вдавливают их в замазку. Стекло помещают замазкой вниз над склянкой с HF и выдерживают 0,5—5 мин. (в зависимости от конц-ии к-ты, т-ры и т. д.) для равномерного травления. Затем стекло погружают в насыщ. р-р $Na_3Co(NO_2)_6$; промывают водой, погружают на 5 мин. в р-р малахитового зеленого, промывают, сушат и изучают под микроскопом (освещение отраженным светом). Кварц остается бесцветным; минералы, содержащие K (напр., микроклин, отроклаз и слюда), окрашиваются $Na_3Co(NO_2)_6$ в желтый цвет, которому малахитовый зеленый придает зеленый оттенок; алюмосиликатные минералы приобретают сине-зеленую окраску. Кол-во каждого минерала определяют сравнением с эталонами. Б. З.

65334. Спектральный метод определения алюминия и кремния в железной руде. К о м и с с а р е н к о В. С., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 453—454

Химически обработанную для обогащения руду сушат, просеивают через сито 0,9 *мм* и смешивают в отношении 1 : 1 с угольным порошком. Пробу набивают в отверстие угольного электрода глубиной 5 *мм* с диам. 3,5 *мм*. Спектр возбуждают в дуге переменного тока с угольным верхним электродом при 15*а*. Фотографирование спектра производят на среднем спектрографе при ширине щели 0,03 *мм* с 3-линзовым освещением щели. Пластинки диапозитивные, экспозиция 30 сек., дуговой промежуток 2 *мм*, высота промежуточной диафрагмы 0,5 *мм*. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S - \lg C$. Эталоны готовят смешением химически анализированных образцов. Аналитич. линии Al 3082,6 — Fe 3055,26; Si 2506,9 — Fe 2507,9 Å. Нижние границы определяемых конц-ий Al — 0,047%, Si—0,09% (по отношению к Fe). Квадратичная ошибка в пределах 8—10%. К. Г.

65335. Спектральный анализ карборунда. Р о с т (Zur Spektralanalyse von Siliciumcarbid. R o s t

F r a n z), Mikrochim., acta, 1956, № 1-3, 343—352 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана методика определения Al, Fe, Ti, Mg и Ca на спектрографе Q-24 Цейсса при 3-линзовом освещении щели. На щели спектрографа помещают 3-ступенчатый ослабитель, ширина щели — 0,05 *мм*. Электроды — угольные, противоэлектрод, диам. 5 *мм*, заточен на плоскость. Дуговой промежуток — 2,5 *мм*. Источник света — дуга переменного тока при 6*а*. Фотопластинки репродукционные. Аналитич. линии: Fe 3020,6; Al 3082,2; Ti 3234,5; Mg 2802,7; Ca 3933,7 A. Линия сравнения — Si 2987,7 A. Градуировочные графики построены по двум сериям синтетич. смесей на базе чистого карборунда и чистого кварца с добавками примесей в виде окислов. Графики параллельны, но для смесей на основе SiO_2 графики расположены выше, чем для смесей на основе SiC. Частично это объясняют более высоким содержанием внутреннего стандарта (Si) в SiC в сравнении с SiO_2. Однако имеет значение также различие в ходе испарения примесей из смесей на разной основе. Средняя ошибка анализа 7—15%. Многочисленные анализы показали, что карборунд светлозеленого цвета и высокого качества содержит обычно менее 0,03% Al и Fe и менее 0,1 % Ti. Е. Г.

65336. Микрометоды при исследовании полупроводников. П о л ь (Mikromethoden in der Halbleiterforschung. P o h l F r a n z (A.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 414—421 (нем.; рез. англ. франц.)

Описан микрометод определения Cl^- и Br^-, присутствующих в качестве примесей в селене и влияющих на его электропроводность. Пробу металлич. Se (100—500 *мг*) растворяют в свободной от галоидов HNO_3 в присутствии большого избытка $AgNO_3$. Образовавшийся осадок галогенида Ag восстанавливают N_2H_4 в р-ре NaOH. Ag в р-ре HNO_3 потенциометрически титруют 0,02 н. р-ром SCN^- по Горбаху. Br^- определяют фотометрически в форме тетрабромфлуоресцеина, а содержание Cl^- вычисляют по разности. Описанным методом определяют $\leqslant$0,0001% галогенидов в полупроводнике. М. Г.

65337. Спектральный анализ шлака, агломерата и шихты свинцовой плавки на стилометре. Ю д е л е в и ч И. Г., Л е в и т и н а А. Л., Завод лаборатория, 1956, 22, № 4, 450—452

Для анализа пользовались стилометром СТ-7. Источник возбуждения — генератор ИГ-2. Пробу вводили в разрядный промежуток, набивая ее в один из электродов — Cu-трубку. Второй электрод — Cu-стержень, заточенный на конус (30°). После включения искры проба поступает в разрядный промежуток равномерно в течение 2—2,5 мин., что достаточно для 2—3 отсчетов. Оба электрода расположены горизонтально; острие постоянного электрода совпадает с осью Cu-трубки. Режим искрового генератора: сила тока 2 *а*, напряжение на первичной обмотке трансформатора 220 *в*, задающий искровой промежуток 3 *мм*, рабочий 3,5 *мм*, емк. 0,01 *мкф*, самоиндукция 0; 0,01 и ,15 *мгн*. Ширина щели стилометра 0,1 *мм*. Калибровочную кривую строят по эталонам шлака или агломерата в координатах конц-ия (в %) — показания фотометра. Линии сравнения были предварительно ослаблены и яркость их оставалась постоянной. Полный анализ пробы продолжается 35—50 мин. Погрешность определения (в %): CaO±5, MgO±±10, ZnO ±8, FeO (общ.) ± 4, Pb±10, SiO_2 ±4, Pb (в агломерате)±5, S±10. М. П.

65338. Спектральный анализ магнезита и наварки мартеновских подин из растворов. К а н д л е р Н. В, М и т р о ш и н а А. В., Ш м у л е н с о н И. Л., Завод, лаборатория, 1956, 22, № 4, 440—441

Описаны подготовка проб и определение MgO в наварке подины мартеновских печей и магнезита методом спектрального анализа. 20—95% MgO определяют с погрешностью 2—4% в течение 1—1,5 часа в наварке и 2—3 час. в магнезите. Перечислена применяемая аппаратура и даны ее характеристики. При построении колибровочных кривых применяют эталоны, близкие по хим. составу к исследуемым пробам. Б. Т.

65339. Применение осциллографической полярографии в количественном анализе. V. Определение свинца и кадмия в цинке и его солях. Д о л е ж а л, Г о ф м а н (Použití oscilografické polarografie v kvantitativní analyse. V. Stanovení olova a kadmia v zinku a jeho solích. D o l e ž a l J a n, H o f m a n n P a v e l), Chem. listy, 1955, 49, № 7, 1026—1029 (чеш.)

При осциллополярографич. определении Pb и Cd в цинке и его солях в качестве фона употребляют р-р 0,08 *M* по $K_4P_2O_7$ и 0,8 *M* по этилендиаминтартрату и измеряют высоту соответствующих волн на анодной ветви кривых зависимости $dV/dt = f(V)$. Даже при конц-ии Zn^{2+} 0,2 *M* волны для каждого из трех катионов не сливаются, но высота волн изменяется. Поэтому для определения Pb и Cd использован метод титрования по свидетелю. В одну ячейку помещают анализируемый р-р (конц-ия Zn^{2+} 0,1 *M*), в другую ячейку — р-р соли Zn, не содержащий Cd^{2+} и Pb^{2+}. В оба р-ра погружают капилляры с одинаковым периодом капания, соединенные с общим резервуаром для Hg. Свидетель вначале титруют р-ром, содержащим тот ион, который преобладает в исследуемом р-ре, а вблизи точки эквивалентности р-ром, содержащим другой ион. После достижения конечной точки дотитровывают первым р-ром. Погрешность определения 0,2—2,5% Pb и 0,1—1,5% Cd составляет 2—7%. Cu и Fe не мешают определению, Tl и Mo мешают. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 54967. V. Kačena

65340. Применение оксихинолина для анализа технического сульфата алюминия. М е н д е л о в и ц (The use of oxine in the analysis of commercial aluminium sulphate — a statistical approach. M e n d e l o w i t z A.), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 3, 235—242 (англ.)

Предложен усовершенствованный вариант оксихинолинового метода определения Al. К аликвотной части р-ра (~30 *мл* Al) прибавлят 5 *мл* 10%-ной HNO_3 и кипятят для окисления Fe, охлаждают до ~40°, добавляют 15,5 *мг* избытка 2%-ного р-ра 8-оксихинолина в 1 н. CH_3COOH и повышают т-ру р-ра до 63°. Включают предварительно взвешенную мешалку со стеклянной оболочкой и при 60° добавляют со скоростью 2 *мл/мин* 2 н. CH_3COONH_4 до начала образования осадка еще 50 *мл* с той же скоростью. Через ~1 час фильтруют через стеклянный фильтр № 4, помещают туда же мешалку и промывают 250 *мл* 1%-ного р-ра CH_3COONH_4. Осадок высушивают при 140°, охлаждают 30 мин. в эксикаторе и взвешивают после 10-минутной выдержки в весах. Повышение т-ры р-ра перед осаждением от 40 до 60° и увеличение объема промывного р-ра до 300 *мл* приводят к заниженным результатам. При увеличении избытка осадителя результаты завышены. Ввиду того, что осадок оксихинолината Al прилипает к поверхности мешалки, применяют съемную мешалку, которую взвешивают до и после осаждения. Т. У.

65341. Анализ сплавов для реактивных двигателей.— (Analysis of jet-engine alloys.—), J. Franklin Inst., 1955, 260, № 5, 416—417 (англ.); Techn. News Bull. Nat. Bur. Standards, 1955, 39, № 10, 146 (англ.)

Предложен метод анализа Co-сплавов типа S-816, содержащего 40% Co, 20% Ni, 20% Cr, 4% Nb, 4% W, 4% Mo, а также Fe, Mg, C и Si, с помощью ионообменных смол. Сплав растворяют в царской водке, отделяют Ni, Ta, W и Si после переведения в нерастворимое состояние дегидратацией с HCl, фильтрат обрабатывают H_2S для осаждения Mo и Cu, фильтруют, выпаривают фильтрат

с HCl и H_2O_2. Р-р хлоридов металлов вносят в колонку с анионитом. Вымывают 9 н. HCl и собирают в 1-й фракции вытекающего р-ра Ni, Mn, Cr и некоторые другие элементы; во 2-й фракции, вымываемой 4 н. HCl, присутствует Co, в 3-й фракции, вымываемой 1 н. HCl, присутствует Fe. Mn определяют персульфатно-арсенитным способом, Ni — весовым методом в форме диметилглиоксимата, Co — электролизом из р-ра NH_4Cl, содержащего $NH_2OH \cdot HCl$. Fe восстанавливают $SnCl_2$ и титруют $K_2Cr_2O_7$. В. К.

65342. Использование смеси хлорной и фосфорной кислот для растворения железных руд. Гёц, Уодсуэрт (Mixed perchloric-phosphoric acids as solvents for iron ores. Goetz Charles A., Wadsworth Earl P., Jr), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 375—376 (англ.)

Смесь равных объемов 72%-ной $HClO_4$ и 85%-ной H_3PO_4 растворяет почти все Fe-руды в течение 10 мин. Для определения Fe к 0,3—0,35 *г* руды добавляют ~20 *мл* смеси, вращают колбу для диспергирования ее содержимого, устанавливают обратный холодильник (Smith G. F., Goetz C. A., Ind. Engng Chem., Anal. Ed., 1937, **9**, 378) и нагревают до спокойного кипения. После охлаждения добавляют ~70 *мл* воды и кипятят ~2 мин. для удаления Cl_2. Затем охлаждают и добавляют ~30 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 1). Р-р пропускают через редуктор Джонса со скоростью ~50—60 *мл/мин*, предварительно добавив в приемник ~0,2 *г* Na_2CO_3 для выделения CO_2, предотвращающего окисление Fe воздухом. Колонку трижды промывают 25-*мл* порциями разб. H_2SO_4 (1 : 20) и водой. Fe^{2+} титруют стандартным р-ром $KMnO_4$ или р-ром $Ce(SO_4)_2$ в присутствии ферроина. Б. Т.

65343. Химический анализ окиси алюминия. Бартушка, Главач, Прохазка (Chemický rozbor kysličníku hlinitého. Bartuška M., Hlavác J., J., Prochazka S), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 3, 59—60 (чеш.)

Разработан метод анализе окиси алюминия Al_2O_3(I). Пробу растирают и просеивают через сито 4900 *отв/см*². Для определения SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2, Na_2O и K_2O сплавляют 0,50 *г* I с 8 *г* смеси, состоящей из 1 ч. Li_2CO_3 и 1 ч. H_3BO_3 в Pt-тигле при т-ре <800° на протяжении 10 мин. Плав растворяют в 150 *мл* разб. HCl (II) (1 : 2) и р-р дополняют водой до 250 *мл*. В 5—50 *мл* р-ра определяют SiO_2 по Брабсону (Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1944, **16**, 705). Fe_2O_3 определяют колориметрически с SCN^- в 5—10 *мл* р-ра, TiO_2 при помощи H_2O_2 в 50—100 *мл* р-ра, а щел. металлы с помощью пламенного фотометра. Для определения CaO и MgO сплавляют 2 *г* I с 15 *г* смеси, состоящей из 5 ч. соды и 2 ч. буры в Pt-тигле. Плав растворяют в 150 *мл* II (1 : 5), смешивают с 150 *мл* эфира (III) и насыщают газообразным HCl на протяжении 5—10 час. Осадок хлоридов Al и щел. металлов отфильтровывают через стеклянный тигель G 2 и промывают смесью III-II, охлажденной до 0°. Фильтрат, после отгонки III и большинства II, нейтрализуют NH_4OH. Отфильтровывают гидроокиси Fe, Ti и Al (следы), после чего определяют Ca оксалатным, а Mg фосфатным методами. Отделение $CaCl_2$ и $MgCl_2$ от других хлоридов основано на их большой растворимости в смеси H_2O + III (насыщ. HCl). Н. Т.

65344. Последние достижения в аналитической химии чугуна и стали. Сомия (最近の鉄鋼分析法の進歩. 宗宮尙行). 鐵と鋼, Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1955, 41, № 7, 823—830 (япон.; рез. англ.)

Обсуждены современные методы полного анализа и производственного экспресс-анализа чугуна и стали. Рассмотрены хим., электрохим., спектроскопич. и металлографич. методы, газовый анализ, применение меченых атомов, статистич. методы. Секцией стали Японского о-ва поощрения научных исследований, созданной в 1935 г., проведено большое кол-во работ по определению газов и неметаллич. включений в чугуне и стали, а также по разработке методов экспресс-анализа этих металлов. Б. З.

65345. Одновременное определение углерода и серы методом сожжения в плавках легированных и нелегированных сталей. Лапланш (Le dosage simultané du carbone et du soufre par combustion dans les fontes et aciers alliés ou non. Laplanche H.), Mesures et contrôle industr, 1954, **19**, № 206, 431—434 (франц.)

Описан прибор и метод для полуавтоматич. одновременного определения C и S в легированных и нелегированных сталях. Навеску 1 *г* сжигают в токе O_2 при 1210—1230° в присутствии небольшого кол-ва порошкообразного Bi, ускоряющего процесс сожжения и уменьшающего кол-во Fe_2O_3, увлекаемого потоком газа. Образующиеся при сожжении газы пропускают через фильтр в абсорберы. В первом из абсорберов SO_2 превращается под действием 5%-ного р-ра H_2O_2 (~15 *мл*) в H_2SO_4; к р-ру прибавляют избыток 1/22 н. р-ра NaOH (1,818 *г/л*) в присутствии индикатора (50 *мг* бромкрезолового зеленого в 100 *мл* воды) и оттитровывают непрореагировавший NaOH 1/22 н. р-ром H_2SO_4 (2,23 *г/л*). Для определения S применим также объемный метод Жирара, основанный на титровании SO_2, поглощенного водой (15 *мл*), р-ром J_2. Образовавшийся при сожжении образца CO_2 поступает во второй абсорбер, в котором она поглощается р-ром KOH (300 *г* KOH + +640 *мл* воды), и кол-во CO_2 измеряется специально градуировнным счетчиком. Т. Л.

65346. Спектральный анализ быстрорежущих и нержавеющих сталей. Артамонова П. А., Тр. Ленингр. метал. з-да, 1955, № 2, 106—111

При определении W, Cr и V в быстрорежущих сталях пробам и эталонам придают форму цилиндров, диам. 30 *мм*. Спектры возбуждают в разряде конденсированной искры генератором ИГ-2 с медными электродами и фотографируют на среднем спектрографе с 2-ступенчатым ослабителем при следующих условиях: искровой промежуток 2,5 *мм*, промежуток в разряднике 3 *мм*, емкость 0,01 *μф*, самоиндукция 0,01 *мгн*, сила тока 1,7 *а*. Применены диапозитивные пластинки, ширина щели 0,02 *мм*, предварительное обыскривание — 1 мин. Аналитич. линии W 2397, 1 — Fe 2396,7; Cr 2782,3 — Fe 2793,8; V 3130,3 — Fe 3083,15 A. Для анализа нержавеющих сталей эталонами служат производственные образцы сталей произвольной формы. Определение Cr производят по линиям Cr 3147,2 — Fe 3154,5 A с генератором ИГ-2 при тех же условиях. Определение Mn, Si и Ni производят по линиям Si 2506,9 — Fe 2507,9; Mn 2939,3 — Fe 2944,4; Ni 3414,0 — Fe 3399,3 A в разряде дуги переменного тока с обжигом 10 сек., силой тока 4 *а* и дуговым промежутком 2 *мм*. Показано хорошее совпадение результатов хим. и спектральных анализов. Г. М.

65347. Спектральный анализ никеля в низковольтной искре с использованием литых электродов. Витушкина И. Н., Гинзбург В. Л., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 438—440

Пробы отливают в виде стержней диам. 8 *мм*, служащих в качестве верхних и нижних электродов. Определяют Cu и Fe в пределах 0,01—0,5% по линиям: Cu 3273,96 — Ni 3286,95 и Fe 2599, 40/57 — Ni 2551,01 A. Анализ ведут по твердым градуировочным графикам в координатах ΔS — $\lg C$ при силе тока 2,5 *а*. Ошибки анализа в пределах 5—9%. Эталоны рекомендуют изготовлять сплавлением стандартных образцов № 91 и 172 Уральского института металлов. Характеристика разряда, служащего для возбуждения спектров, и спектральная аппаратура не описаны. Г. К.

XUM

65348. **Определение следов металлов в маслах. Хорецки, Хилл, Уолтерс, Шуц, Боннер** (Determination of trace metals in oils. Horeczy J. T., Hill B. N., Walters A. E., Schutze H. G., Bonner W. H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1899—1903 (англ.)

При определении малых кол-в Ni, V, Fe и Cu в маслах, методика сухого озоления дает более низкие результаты, чем методика мокрого озоления, но не было выяснено, дает ли последняя колич. результаты. На примере синтезированных комплексных соединений тетрафенилпорфирина с Ni, V, Fe, Cu показано, что при использовании методики мокрого озоления ошибка определения не более 4% Ni, 5% V, 2% Fe, 1% Cu. Описан синтез тетраметилпорфирина и его соединений с Ni, V, Fe, Cu. А. З.

65349. **Из опыта анализа газов в стали на Верх-Исетском металлургическом заводе. Дворкинд Р. Н.**, Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 8, 1007

Для определения N в стали, содержащей 3,8—4,5% Si, видоизменен ранее описанный метод (Генерозов Б. А., Завод. лаборатория, 1947, **13**, 3). Метод заключается в разложении стали H_2SO_4 с последующим сплавлением неразложившихся нитридов с солями калия и смесью H_2SO_4-H_3PO_4. Поправка на контрольный опыт значительно снижена в связи с очисткой реактивов. При отгонке NH_3 со щелочью объем дистиллата составляет не 200, а 100 *мл*, так как этого кол-ва достаточно для полного выделения NH_3. В связи с этим снижается результат контрольного опыта и ускоряется проведение анализа. За смену на 2 аппаратах проводят 20—24 отгона. М. П.

65350. **Определение малых количеств воды в пленках и в органических жидкостях. Гофман, Фишер** (Bestimmung kleiner Wassermengen in Folien und organischen Flüssigkeiten. Hoffmann Konrad, Fischer Lotte), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 10, 604—607 (нем.; рез. англ., франц.)

Описание метода определения, основанного на значительном поглощении водой ИК-лучей с длиной волны 1—2 μ. Изложен принцип устройства и работы аппаратуры и указаны различные назначения метода (определение воды в слоях толщиной 1 μ, напр. контроль влажности целлофана при его изготовлении, определение водяного пара в газах, определение паров некоторых органич. в-в, напр. винилацетата). Н. П.

65351. **Влияние метилового спирта на определение воды раствором Карла-Фишера. Эбериус, Ковальский** (Der Einfluß des Methanols auf die Wasserbestimmung mit Karl — Fischer-Lösung. Eberius E., Kowalski W.), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 1, 13—20 (нем.)

Сделанный ранее вывод (РЖХим, 1955, 34665) о влиянии CH_3OH на результаты определения H_2O методом Фишера подтверждается новыми эксперим. данными, полученными при молярных соотношениях $H_2O : CH_3OH = 1{,}2\cdot10^{-3}$—$184\cdot10^{-3}$. Чтобы избежать ошибки при установке титра р-ра Фишера и определении H_2O, для растворения навески применяют предварительно оттитрованный метиловый спирт. Н. Ч.

65352 К. **Химический анализ минерального сырья. Тетрадь 7. Свинцово-цинковые руды. Шваста, Шульцек** (Chemické rozbory nerostných surovin, Ses. 7. Olovnatozinkové rudy. Švasta Josef, Šulcek Zdeněk. Praha, Nakl. CSAV, 1954, 41, 1 s., obr., 5. 50 Kčs) (чеш.)

65353 Д. **Изучение трех новых колориметрических реактивов для определения следов бора. Гроб** (A study of three new colorimetric reagents for trace quantities of boron. Grob Robert Lee. Doct. diss., Univ. Virginia, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1716 (англ.)

65354 Д. **Определение чистоты воды с помощью ультрафиолетовой спектрофотометрии. Грудинкина Н. П.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. ин-т метрологии, Л., 1956

65355 П. **Методика и аппаратура для определения газов, содержащихся в металлах.** (Method of and apparatus for determining gases contained in metals) [Vereinigte Osterreichische Eisen- und Stahlwerke Akt.-Ges.]. Англ. пат. 706535, 31. 03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 17, 3933 (нем.)]

H_2 и CO определяются в стали при 1200° путем адсорбции их на активированном угле (CO) и цеолите (H_2), охлаждаемых жидким воздухом, и последующей десорбции при нагревании этих адсорбентов. А. Л.

См. также: 66993, 67025, 67071; 18740Бх, 18766Бх, 18769Бх, 18777Бх, 18784—18786Бх, 18801Бх, 18802Бх

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

65356. **Аналитическое использование перманганата серебра. II. Определение углерода и водорода в органических веществах. Кёрбль** (Analitycké využití manganistanu stříbrného. II. Stanovení uhlíku a vodíku v organických látkách. Körbl Jiři), Chem. listy, 1955, **49**, № 6, 862—868 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 4, 953—961 (нем.; рез. русс.)

При определении C и H в органич. в-вах в качестве катализатора (K) употребляют продукт термич. разложения перманганата серебра. Сожжение ведут по методу Прегля при 450±50° в токе O_2 (15 *мл/мин*) с применением обычной тугоплавкой трубки, длиной 45 *см*, диам. 10 *мм*. K, полученный из 4 *г* $AgMnO_4$ и расположенный в трубке слоем в 15 *см*, пригоден для проведения 100 анализов. Галоиды и SO_2 поглощаются K. Продолжительность определения вместе с взвешиванием 1 час. Органич. в-ва взвешивают в Pt-лодочке в кол-ве 15 *мг*. H_2O и CO_2 поглощают в особых поглотителях (РЖХим, 1956, 43709). Произведен анализ 15 не содержащих N и 29 азотсодержащих в-в, в том числе в-в, с трудом подвергающихся сожжению (стероиды), и взрывчатых (перекись бензоила). Рассматриваются источники возможных погрешностей. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 47244. Karel Kámen

65357. **Газометрический метод определения водорода в угле. Гулднер, Бич** (Gasometric method for determination of hydrogen in carbon. Guldner W. G., Beach A. L.), Analyt. Chem. 1954, **26**, № 7, 1199—1202 (англ.)

Разработан газометрич. метод определения 0,0004—3,5% H в угле, основанный на сожжении пробы в атмосфере O_2, при низком давлении ($\sim 2{,}3\cdot10^{-5}$ *мм* рт. ст.). Образовавшуюся H_2O отделяют от CO_2 и избытка O_2 селективным замораживанием и измеряют кол-во водяных паров в газовой фазе (при 25°) при помощи калиброванного манометра. Прибор состоит из системы очистки кислорода, печи для сожжения с индукционным нагревом, ряда калиброванных манометров (для различных интервалов содержания H) и источника вакуума (ртутный диффузионный насос и масляный насос). Для замораживания воды пользуются ловушками с т-рой —78° со смесью твердая CO_2-ацетат целлозольва. Для сожжения (т-ра $\sim$1000°) употребляют пробу 0,1 *г*, пробу обезгаживают в вакууме 7 час. катализатором служит Pt-сетка. Результат контрольного опыта равен нулю. При 0,2—3,5% H относительная погрешность $\sim$1%, при 0,0004—0,01% H погрешность $\sim$7%. Т. Л.

65358. **Микроанализ фторсодержащих органических соединений. IV. Определение фтора в присутствии фосфора или мышьяка. Белчер, Макдонал**

(The microanalysis of fluorine-containing organic compounds. IV. Determination of fluorine in presence of phosphorus or arsenic. Belcher R., Macdonald A. M. G.), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 899—905 (англ.; рез. нем., франц.)

Ранее описанный метод определения F после разложения органич. соединения сплавлением с Na в Ni-бомбе (РЖХим, 1955, 31945) с последующим титрованием р-ром $Th(NO_3)_4$ модифицирован для определения F в присутствии P или As после отделения последних в форме PO_4^{3-} или AsO_4^{3-} (Overman O. R., Garrett O. F., Industr. and Engng Chem., 1937, 9, 72). Чашку, вынутую из бомбы, помещают в стакан и заполняют твердой CO_2; через 1—2 мин. вводят воду (~1 капля каждые 15 сек.); по завершении р-ции чашку споласкивают водой (объем р-ра в стакане должен быть ⩽35 *мл*). К р-ру добавляют 0,5 *мл* H_2O_2, кипятят (5—10 мин.), охлаждают, разбавляют до 100 *мл* и фильтруют. Аликвотную порцию 20 *мл* (или 10 *мл*, при высоком содержании F) нейтрализуют 0,05 н. HCl по индикатору Гоппнера: к двум другим аликвотным порциям прибавляют такое же кол-во HCl. Р-ры разбавляют до 35 *мл* и добавляют 100 *мг* $ZnCO_3$. Через ~ 18 час. р-ры фильтруют в цилиндры Несслера через слой бумажной массы (~ 0,5 *см*) на пластинке Витта. Осадок промывают 3 порциями воды (по 4—5 *мл*); общий объем р-ра ~45 *мл*. Одну из аликвотных порций нейтрализуют 0,05 н. HCl по индикатору Гоппнера; аналогичное кол-во HCl прибавляют к второй аликвотной порции. Содержание F^- в этой аликвотной порции находят оттитровыванием избытка прибавленного $Th(NO_3)_4$ стандартным р-ром NaF по индикатору ализарину красному S. Описанный метод применим также для анализа неорганич. соединений, но в виду отсутствия C, катализирующего разложение перекиси, до сплавления прибавляют не содержащее F органич. в-во. Для определения C и H в органич. соединениях, содержащих F и P, сожжение образца ведут в присутствии WO_3. Сообщение III, РЖХим, 1955, 31946. Т. Л.

65359. Применение аргентометрической потенциометрии в элементарном органическом микроанализе II. Хлор, бром и иод в бинарных и тройных смесях. Леви (Applications de l'argentométrie potentiométrique par potentiels repérés à la microanalyse élémentaire organique. II. Chlore, brome et iode en associations binaires ou ternaire. Levy Roger), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 507—517 (франц.)

Описанный в предыдущем сообщении метод (РЖХим, 1956, 61887) применен для определения галогенов при их одновременном присутствии. Определение Cl^- и Br^- при их совместном присутствии затрудняется захватом AgCl осадком AgBr, осаждающимся при добавлении титрующего р-ра $AgNO_3$ к анализируемой смеси. Для получения правильных результатов при анализе смесей Cl^-+Br^- вводят поправку, рассчитываемую с помощью эмпирич. ф-л по результатам приближенного титрования Br^- и суммы обоих галогенов. Эти определения выполняют на 2 различных навесках анализируемого в-ва. Если необходимо определить только 1 галоген в присутствии второго, то ограничиваются титрованием одной навески. Для определения Br^- сначала находят расход $AgNO_3$ на его титрование в присутствии Cl^-, а затем продолжают добавление титрующего реактива до достижения кажущейся э. д. с. цепи Ag-электрод—каломельный электрод для эквивалентной точки относительно Cl^- и снова вводят поправку на захват AgCl. Средняя абс. погрешность определения Br^- и Cl^- составляет соответственно ±0,15 и ±0,20%. В случае анализа иодсодержащих двух- и трехкомпонентных смесей J^- определяют или описанным в предыдущем сообщении способом титрования горячей пробы или же находят по разности двух титрований. Во втором случае сначала осаждают галогениды Ag из р-ра плава, содержащего J в виде JO_3^-, (см. ссылку), а затем в фильтрате сульфатом гидразина восстанавливают иодат до иодида и титруют последний р-ром $AgNO_3$. Присутствие J^- не мешает определению Cl^- и Br^-. Н. П.

65360. Меркуриметрический метод определения хлора в ДДТ и его дустах. Угольников Н. А., Глуховская Р. Д., Уч. зап. Томский ун-т, 1955, № 26, 143—146.

К навеске 0,1—0,3 *г* ДДТ добавляют 2—3 *г* металлич. Na, распыленного в 50 *мл* безводн. ксилола, кипятят 2—3 часа с обратным холодильником. После охлаждения вливают через холодильник C_2H_5OH до растворения Na, ополаскивают холодильник водой и нейтрализуют р-р разб. HNO_3 по фенолфталеину. Органич. слой промывают водой до извлечения Cl^-. Водн. вытяжки разбавляют до 250 *мл*. К 10 *мл* полученного р-ра прибавляют 3 капли 1%-ного р-ра дифенилкарбазона и титруют 0,025 н. $Hg(NO_3)_2$ до появления фиолетовой окраски. При определении Cl в дустах навеску предварительно экстрагируют нагретым ксилолом. По точности метод не уступает аргентометрич. методу Фольгарда. Б. Т.

65361. Определение фтора в органических соединениях. Перегуд Е. А., Бойкина Б. С., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 3, 287—288

Разработан метод определения F в легколетучих и газообразных фторорганич. соединениях, основанный на термич. их разложении в кварцевой трубке в газовой фазе, улавливании образующегося SiF_4 водой и последующем колориметрич. определении Si в форме синего кремнемолибденового комплекса. Т. М.

65362. Определение бора в его органических соединениях. Тоберн (The determination of boron in organic boron compounds. Thoburn James Mills. Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1732—1733 (англ.)

Навеску помещают в маленькую колбу с двумя Pt электродами, медленно добавляют 5 *мл* конц. HNO_3 и 4 часа ведут электролиз (постоянный ток 2—4*а*). После окончания р-ции р-р переносят в колбу для титрования, добавляют сульфаминовую к-ту для разрушения HNO_2 и титруют H_3BO_3 основанием в присутствии маннита. Конечную точку определяют по pH-метру. Присутствие большого кол-ва органич. к-т мешает. Метод проверен на 14 различных соединениях. Средняя погрешность ±1,3%, средняя точность ±0,6%. При анализе чистых соединений средняя погрешность менее ±0,5%. М. П.

65363. Анализ органических соединений ртути. Чеймберс, Кроппер, Кросли (The analysis of organic mercurials. Chambers V. H., Cropper F. R., Crossley H.), J. Sci. Food and Agric., 1956, 7, № 1, 17—28 (англ.)

После критич. сопоставления существующих способов определения Hg в органич. соединениях приводится описание метода, основанного на восстановлении ртути до металла действием Zn, растворении образовавшейся амальгамы Zn и титрования Hg^{2+} р-ром роданида. К навеске анализируемого в-ва, содержащей 0,15—0,20 *г* Hg, приливают 50 *мл* лед. CH_3COOH и, помешивая, нагревают до кипения с обратным холодильником, добавляя 1 *г* цинковой нити, кипятят 15 мин.; прибавляют еще 2 раза по 1 *г* Zn, каждый раз кипятя смесь по 15 мин. Жидкость над осадком декантируют и отмывают его водой до отрицательной р-ции на галогениды. Амальгаму Zn растворяют в 20 *мл* конц. HNO_3 и по окончании бурной р-ции осторожно нагревают р-р с обратным холодильником до прекращения выделения окислов азота; добавляют 20 *мл* воды, кипятят ~ 5 мин. и смывают холодильник водой. Р-р фильтруют, трижды промывают фильтр водой, добавляют к фильтрату на-

сыщ. р-р $KMnO_4$ до появления устойчивой розовой окраски, восстанавливают избыток $KMnO_4$ небольшим кол-вом $\sim$0,2 *M* $FeSO_4$, приливают 5 *мл* 15%-ного азотнокислого р-ра железоаммиачных квасцов и после охлаждения титруют р-ром KSCN или NH_4SCN. С небольшими изменениями метод применим для определения Hg в присутствии мела или гексахлорбензола. Метод неприменим в присутствии арсената свинца. Н. П.

65364. Получение пиридина, свободного от примесей, содержащих активный водород. Ерхель, Бауэр (Bereitung von Pyridin, frei von aktiven Wasserstoff enthaltenden Beimengungen. J e r c h e l D., B a u e r E.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 2, 61—62 (нем.; рез. англ., франц.)

Простой, быстрый и безопасный метод получения пиридина (I), пригодного в качестве р-рителя при определениях активного H по Церевитинову, основан на окислении примесей технич. I определенным кол-вом SeO_2 (II). Необходимое для окисления примесей кол-во II предварительно определяют по весу Se, выделившегося при кипячении 1 *мл* высушенного над KOH и перегнанного I (т. кип. 114—116°) с 0,5 *г* II. Для окисления примесей в I берут в полтора раза большее кол-во II, делят подлежащий очистке I на 4 равных порции и первую нагревают с II до кипения с обратным холодильником при энергичном помешивании в течение часа. Затем отгоняют первую порцию почти нацело и аналогично обрабатывают последующие порции I. Очищ. I освобождают перегонкой над гранулированным BaO от воды и других продуктов р-ции окисления. Основная фракция после дополнительного высушивания над BaO в течение не менее 48 час. пригодна для определений H по Церевитинову. Дистилляцией над CaH_2 I обезвоживается быстрее. Полученный продукт свободен от CH_3-содержащих гомологов, мешающих р-циям конденсации. Н. П.

65365. Определение метилольных групп в фенольных смолах. Стенмарк, Уэйсс. (Determination of methylol groups in phenolic resins. S t e n m a r k G e o r g e A., W e i s s F. T.), Analyt Chem., 1956, 28, № 2, 260—262 (англ.)

Метод основан на образовании воды при р-ции конденсации метилольных групп с фенолом в присутствии кислого катализатора и титровании этой воды реактивом К. Фишера. К 25 *мл* смеси C_6H_5OH-BF_3 (100 *мл* ксилола и 10 *мл* 26%-ного р-ра комплекса BF_3-C_6H_5OH добавляют к 200 *г* C_6H_5OH и нагревают для растворения) добавляют пробу, содержащую 6—9 ммолей CH_2OH и воду. Колбу вращают для растворения пробы и выдерживают смесь 3 часа при 60°. По окончании р-ции смесь охлаждают до 18—20°, добавляют смесь безводн. этиленгликоля с безводн. пиридином (4 : 1) и титруют реактивом К. Фишера до перехода окраски в оранжево-красную; параллельно проводят контрольный опыт. При расчете учитывают содержание карбонильных групп и воды, присутствующей в исходных материалах. М. П.

65366. Роль галоидоалкоголятов алюминия при восстановлении по Меервейну—Понндорфу—Верлею. III. Определение оксогруппы при помощи видоизмененного метода Меервейна. Шимоньи, Токар, Гал (Alumínium-halogénalkoholátok szerepe a Meerwein—Ponndorf—Verley-féle redukciónál. III. Oxo-csoport meghatározása módosított Meerwein-redukcióval. S i m o n y i I s t v á n, T o k á r G é z a, G á l G y ö r g y), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 11, 367—372 (венг.; рез. нем.); Acta chim Acad. Sci hung., 1956, **10**, № 1—3, 217—226 (англ.; рез. русс., нем.)

Разработан быстрый метод определения оксогруппы, пригодный для определения оксиальдегидов и оксикетонов. Прибор (дан рисунок) освобождают от влаги, перегоняя через него смесь 60—80 *мл* C_6H_6 и 10 *мл* 96%-ного C_2H_5OH. В реакционную колбу помещают р-р исследуемого соединения (кол-во, эквивалентное 10—15 *мл* 0,1 н. NaOH) в 5 *мл* *изо*-C_3H_7OH, добавляют 20 *мл* 8—10%-ного р-ра (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$, содержащего 4—5% (*изо*-$C_3H_7O)_2AlCl$ (р-р А), кипятят 15—60 мин., добавляют смесь 20 *мл* воды и 5 *мл* 25%-ной H_2SO_4 и отгоняют образующийся ацетон в приемник с 20 *мл* 1%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, 5—6 капель 0,1%-ного спирт. р-ра бромфенолового синего и 0,1 *мл* 10%-ного NaOH. После отгонки $^2/_3$ объема смеси добавляют 20 *мл* воды (при наличии в-в, перегоняющихся с паром, —20 *мл* спирта) и продолжают отгонку для промывания холодильников. К р-ру в приемнике добавляют 150—180 *мл* воды, доводят окраску до желтой (10%-ная HCl), затем голубовато-зеленой (0,1 н. NaOH) и оттитровывают избыток $NH_2OH \cdot HCl$ 0,1 н. р-ром NaOH в присутствии фенолфталеина, учитывая кол-во р-ра, израсходованного на титрование контрольной пробы. 1 моль ацетона эквивалентен 1 оксигруппе. Для приготовления р-ра А к р-ру 0,1 *г* $HgCl_2$ в 500 *мл* абс. *изо*-C_3H_7OH добавляют 12 *г* Al-фольги, нагревают до кипения, добавляют 10 *мл* безводн. CCl_4, выдерживают (при необходимости охлаждая) до полного растворения Al. Погрешность 1—1,5%. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 61476. И. А.

65367. Применение криоскопии при аналитических исследованиях. Дыкий (Použití kryoskopie při analytických zkouškách. D y k y j Jaroslav), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 2, 52—54 (чеш.; рез. русс., англ.)

Метод криоскопии применим для контроля бинарных и тройных смесей. Для р-ров винилацетата (I) (<80%) в уксусной к-те функция $\lg N_A = f(1/T)$ является линейной. N_A обозначает молярную конц-ию I, *T* — абс. т-ра замерзания р-ра. Определение воды (<3%) в смеси триэтиленгликоля (II) (<30%) и диэтиленгликоля (III) возможно вследствие небольшой разницы в молярных понижениях т-ры II (2,46°) и III (2,14°). Погрешность определения II составляет ±5%. Н. М.

65368. К определению ацетилена. Шинглиар, Смейкал (Príspevok k stanoveniu acetylénu. S i n g l i a r M., S m e j k a l V.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 1, 70—73 (словац., рез. русс., нем.)

Определение ацетилена (I) основано на его поглощении ацетоном (II), осаждении в виде Ag-ацетилида, в присутствии CH_3COONa (III) при помощи 0,1 н. $AgNO_3$ (IV) и оттитровывании избытка последнего. К 25 *мл* IV прибавляют 5 *мл* р-ра I (0,2—0,5 *г* на 100 *мл* II) и 50 *мл* 0,3%-ного р-ра III и оттитровывают после 100 мин. стояния избыток IV потенциометрически при помощи 0,1 н. HCl. Падение потенциала $\sim$300 *мв*; продолжительность титрования 2—3 мин., относительная средняя погрешность определения 0,7%. Н. Т.

65369. Выделение альдегидов и кетонов. Кергомар (Séparation des aldéhydes et des cétones. K e r g o m a r d A.), Ind. parfum., 1955, **10**, № 12, 498—501 (франц.)

Обзор методов выделения алдегидов и кетонов и их определения путем окисления, обработки $NaHSO_3$, получения гидразонов, фенилгидразонов, 2,4-динитрофенилгидразонов, семикарбазонов, оксимов, хроматографированием, обработкой нафтиламином и др., а также конденсацией карбонильных соединений, имеющих в α-положении к карбонильной CH_2-группу, с бензальдегидом. Библ. 22 назв. Е. С.

65370. Анализ технических моноглицеридов при помощи периодата калия. Хартман (Analysis of technical monoglycerides with potassium periodate. H a r t m a n L.), Analyst, 1956, **81**, № 958, 67—68 (англ.)

Исследованы моноглицериды (I), включая технич. моностеарин, моноглицериды льняного масла и образец моностеарина, приготовленного в лаборатории (Fi-

scher E. и др. Ber. dtsch. Chem. Ges. 1920, **53**, 1589). Пробу растворяют в ~ 50 *мл* смеси $CHCl_3$-пиридин-CH_3COOH (40 *мл* смеси пиридин-CH_3COOH, 1 : 1, добавляют к 160 *мл* $CHCl_3$) и разбавляют р-рителем до 100 *мл*. При определении I 25 *мл* полученного р-ра и 50 *мл* р-ра KJO_4 в смеси H_2SO_4-CH_3COOH (2,8 *г* KJO_4 растворяют при нагревании в 50 *мл* 10 н. H_2SO_4, охлаждают, добавляют 975 *мл* лед. CH_3COOH, хранят в коричневой склянке) выдерживают 30 мин. в темноте, добавляют 20 *мг* 1 н. KJ и 100 *мл* воды. Выделившийся J_2 титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. При определении глицерина (II) к 25 *мл* р-ра пробы прибавляют 100 *мл* воды и 25 *мл* р-ра KJO_4 (3,5 *г* в~1 *л* воды) и выдерживают полученный р-р в темноте 30 мин. Затем добавляют 20 *мл* ~ 1 н. KJ и 25 *мл* 2 н. H_2SO_4 и титруют выделившийся J_2 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Даны ф-лы для расчета содержания I и II. Воспроизводимость результатов для I ±0,5%, для II ±0,2%. Т. М.

65371. Хроматографическое разделение спиртов в форме их ксантогенатов. Спаньер, Филлипс (Chromatographic separation of alcohols as xanthates. Spanyer J. W., Phillips J. P.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 253 (англ.)

Колонку (стеклянная трубка диам. 12 *мм*, высотой 0,6 *м*) порошкообразной целлюлозы ватман (30 *см*) промывают 30 *мл* C_4H_9OH, насыщенного водой, затем вносят 1 *мл* р-ра ксантогената калия, содержащего ~ 10 *мг* твердых ксантогенатов, прилагают давление (воздух) и доливают р-рителем. Давление регулируют для истечения 6—10 капель в 1 мин. После проявления (50—75 *мл* р-рителя) отмечают зоны и разрезают колонку на секции. Каждую секцию отдельно диспергируют в воде, фильтруют и промывают для удаления целлюлозы. Фильтрат нейтрализуют, добавляют избыток Tl_2SO_4 (8 *г/л*) и нагревают до кипения для коагуляции осадка. Отфильтрованный ксантогенат Tl сушат при 80° и определяют его точку плавления. Разделение нормальных спиртов C_1—C_5 вполне удовлетворительно, расстояние между зонами соответственно 15, 7, 3 и 6 *мм*. При разделении смеси *изо*-C_3H_7OH, *изо*-C_4H_9OH и *изо*-$C_5H_{11}OH$ расстояние между зонами 20 и 3 *мм*. При хроматографич. разделении выход каждого ксантогената >95%. М. П.

65372. Новый газометрический метод определения сахаров путем сбраживания в присутствии 2,4-динитрофенола. Беран, Бургер (Nová gasometrická metoda stanovení cukrů vykvašováním za přítomnosti 2,4-dinitrofenolu. Beran Karel, Burger Mikuláš), Chem. listy, 1955, **49**, № 11, 1693—1698 (чеш.)

Глюкоза (I), мальтоза (II) и мальтотриоза (III) могут быть определены измерением объема CO_2, образующегося при сбраживании штаммом дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* R XII в присутствии 2,4-динитрофенола (IV). Сбраживание производят в течение 12—24 час при т-ре 30° в 5 *мл* среды, находящейся в ферментаторе особой конструкции и содержащей фталатный буферный р-р (конечная конц-ия 0,05 *M*, pH 4,5), VI (конц-ия $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ *M*), $MnSO_4$ (1 *мг* %), KH_2PO_4 (0,15%), а также сухие дрожжи (0,3%). При определении 100 *мг* I найдено в среднем (из 15 измерений) 96,2%; аналогично для II 98,2%. При сбраживании солодовой вытяжки обнаружено 93,5% сбраживаемых сахаров (I, II, III), причем полнота р-ции подтверждена хроматографией на бумаге В. М.

65373. Колориметрическое определение сахаров при помощи 3,4-динитробензойной кислоты. Такэмото, Дайго, Такаи (3,4-Dinitrobensoic Acid による糖の比色定量. 竹本常松, 醍醐晧二, 高井忠 男), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 8, 1024 (япон.)

Смесь 1 *мл* реактива (2 *г* 3,4-динитробензойной к-ты и 31,8 *г* Na_2CO_3 в 1 *л* воды) и р-ра сахара нагревают 10 мин. на водяной бане, охлаждают, добавляют 0,2 *мл* конц. H_2SO_4 и 6 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$, сушат органич. слой над 0,05 *г* Na_2SO_4 и спектрофотометрируют при 395 *мμ*. При определении описанным методом глюкозы получены точные результаты. Закон Бера выполняется при 200—1000 *γ/мл* сахара.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 1, 114. K. Kitsuta

65374. Определение растительных кислот методом ионообменной хроматографии. I. Определение винной кислоты в присутствии щавелевой кислоты окислением куприпериодатом. Великоня (Determination of plant acids by ion exchange chromatography. I. Percuprimetric determination of tartaric acid in presence of oxalic acid. Velikonja N.), Arhiv kemiju, 1955, **27**, № 4, 161—166 (англ.; рез. хорв.)

Винную к-ту (I) отделяют от сахаров, красящих в-в и других растительных к-т ионообменной хроматографии на колонке дауэкс 1-X 10 (100—200 меш) (РЖХим 1954, 48580). В третьей фракции вытекающего р-ра (скорость течения 100 *мл/мин*), содержащей тартрат и оксалат, I определяют р-ром $K_7[Cu(JO_6)_2]$ (II) в щел. среде. К 20—40 *мл* реактива (смешивают за 24 часа до определения 0,01 н. $K_7[Cu(JO_6)_2]$ (Beck G., Microchemie ver Microchim. acta, 1950, **35**, 169) с 40%-ным р-ром KOH в отношении 1 : 1) прибавляют 5—15 *мл* третьей фракции (⩽ 3 *мг* I) и выдерживают 5—10 мин. при 18—20°. Непрореагировавший II оттитровывают 0,02 н. р-ром As_2O_3 (0,989 *г* As_2O_3 + 1,5 *г* KOH в 1 *л* р-ра) (*D* *мл*) до перехода окраски р-ра в синюю (в конце титрования после добавления каждой порции р-ра As_2O_3 выжидают 20—30 сек). Параллельно ведут контрольный опыт (*C* *мл* р-ра As_2O_3). Кол-во I (в %) определяют по ф-ле $x = (C - D)\,NF$, где *N* — нормальность р-ра As_2O_3, $F = 23{,}5$. Компоненты р-ров для вымывания A и B (см. 1-ю ссылку) не мешают. Титрование II р-ром As_2O_3 может быть выполнено потенциометрически с индикаторным Pt-электродом. Конечные точки визуаль.ого и потенциометрич титрования совпадают. Т. Л.

65375. Технический метод анализа органических соединений при помощи сульфата церия. Сообщение 7. Объемное определение одноатомных и трехатомных фенолов. Такахаси, Кимото, Минами. 8. Объемное определение ароматических аминов. Такахаси, Кимото, Такана (硫酸セリウムによる有機工業分析法. 第7報. 1價及び3價フェノルーの容量分析. 高橋武雄, 木本浩二, 南榮吉. 第8報. 芳香族アミンの容量分析. 高橋武雄, 木本浩二, 高野良男), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 7, 491—493; № 8, 591—593 (япон.)

7. В результате исследования р-ции окисления $Ce(SO_4)_2$ фенола (I), изомеров крезола, флороглюцина и пирогаллола разработаны методы анализа некоторых из этих фенолов. Для определения I смесь 20 *мл* 0,1%-ного р-ра I и 80 *мл* 0,1 н. $Ce(SO_4)_2$ перемешивают и через 15 мин. оттитровывают избыток $Ce(SO_4)_2$ 0,1 н. $FeSO_4$. Для полного окисления 10 *мг* I в этих условиях требуется 25 *мл* 0,1 н. $Ce(SO_4)_2$; погрешность определения ⩽1,5%. Одно- и трехатомные фенолы определяют описанным методом при нагревании с обратным холодильником соответственно в течение 40 и 7—8 мин. После охлаждения производят титрование; погрешность меньше ±2%. Колич. анализ гомологов крезола описанным методом затруднен. *n*-Крезол можно определить при потенциометрич. титровании, для чего к 10 *мл* 0,1%-ного р-ра его добавляют 40 *мл* 1 н. H_2SO_4 и титруют 0,1%-ным р-ром $Ce(SO_4)_2$ с Hg_2Cl_2-электродом. Аналогичным способом определяют флороглюцин и пирогаллол. И. М.

XUM

8. Р-ры анилина (0,1%-ный), *о*- и *п*-аминофенолов, α- и β-нафтиламина и Na-соли *п*-фенилендиаминсульфокислоты (I) смешивают с избытком 0,1 н. $Ce(SO_4)_2$. Через ~ 5 мин. выдержки при ~ 20° избыток Ce^{4+} оттитровывают 0,1 н. $FeSO_4$. Максим. погрешность ±2%. Определение I не дало удовлетворительных результатов; при кипячении смеси I с $Ce(SO_4)_2$ в течение ~60 мин. погрешность составила ±1%. Обсужден механизм р-ции окисления указанных аминов ионами Ce^{4+}. Сообщение 6 см. РЖХим, 1956, 61905.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 20, 11979. Katsuya Inouye.

65376. Совместное определение следов бензола и толуола. Ханкок, Лос (The simultaneous determination of traces of benzene and toluene. Hancock W., Laws E. Q.), Analyst, 1956, **81**, № 958, 37—41 (англ.)

К 10 *мл* смеси конц. HNO_3 и H_2SO_4 (1 : 20) добавляют анализируемое в-во и выдерживают 2 часа при 105°. Жидкость охлаждают, переводят в делительную воронку с водой и экстрагируют 2 порциями по 50 *мл* эфира. Водн. слой отбрасывают, органич. слой промывают порциями 2%-ного р-ра NaCl по 30 *мл* и водн. слоем промывают вторую эфирную вытяжку. Обе вытяжки экстрагируют по отдельности порциями насыщ. р-ра NaCl по 30 *мл*. К объединенному органич. слою добавляют 0,5 *мл* жидкого парафина и медленно отгоняют эфир. Нагрев прекращают и остаток эфира удаляют пропусканием струи воздуха, добавляют 10 *мл* бутанона (фракция 79—81°) и 1 *мл* 40%-ного р-ра KOH и 15 мин. взбалтывают на трясучке. Определенное кол-во р-ра вводят в 10-*мм* кювету, на дно которой помещено несколько капель р-ра KOH, и через 5 мин. измеряют оптич. плотность при 462 и 565 *мμ*. Решением системы ур-ний определяют кол-ва *м*-динитробензола (I) и 2,4,6-тринитротолуола (II) ($\leqslant 50\ \gamma$ продуктов нитрования). Оптич. плотность, эквивалентная 1γ I или II, составляет соответственно при 462 *мμ* 0,00080 и 0,00786; при 565 *мμ* 0,01320 и 0,00437. Для построения калибровочной кривой 0,2 *г* I и II растворяют в конц. HNO_3, разбавляют HNO_3 до содержания 200 γ/*мл* и 5 *мл* полученного р-ра разбавляют до 100 *мл* конц. H_2SO_4, получая р-р с конц-ней 10 γ/*мл*. Б. Т.

65377. Потенциометрическое определение слабых кислот. Беранова, Гудечек (Potenciometrické, stanovení slabých kyselin. Beranová D., Hudeček S.). Chem. listy, 1955, **49**, № 11, 1723—1725 (чеш.)

Фенолы могут быть определены ацидиметрич. путем по методу дифференциальной потенциометрии (Delahay P., Analyt. chim. acta, 1947, **1**, 19; Analyt. Chem., 1948, **20**, 1212) с применением титроскопа (чувствительность $9\cdot10^{-9}$ *a*). Исследования производились с простейшим фенолом (I), резорцином, пирокатехином и гидрохиноном. Точность определения по сравнению с бромид-броматным методом составляет ±0,40%. Титруют в атмосфере азота при помощи 0,2 н. $Ba(OH)_2$, лучше всего в присутствии 0,1 н. KNO_3 (для I) или 0,1 н. KCl (для полифенолов). Таким же образом можно определить I или угольную к-ту в присутствии органич. к-т с константой диссоциации от 10^{-3} до 10^{-5} (напр. уксусной или хлоруксусной.) J. H.

65378. Разделение некоторых летучих фенолов методом хроматографии на пластинках. Вагнер (Die Trennung einiger flüchtiger Phenole nach dem «Chromatoplate-Verfahren». Wagner G.), Pharmazie, 1955, **10**, № 5, 302—304 (нем.)

Из-за значительной летучести одноосновных фенолов I) метод хроматографии на бумаге не может быть использован для их разделения. В качестве основы для нанесения хроматографируемой смеси использованы стеклянные пластинки, покрытые смесью кизельгура, кремневой к-ты и картофельного крахмала, а затем высушенные в течение 5 час. при 80°. Хроматографируемую смесь I в виде метанольного р-ра наносят на расстоянии 1 *см* от нижнего конца и 3,5 *см* от сторон пластинки, которую помещают в чашку Петри с подвижным р-рителем (ПР), находящуюся в стеклянном цилиндре. Последний закрывают стеклянной пластинкой и ожидают, пока ПР (ксилол или его смесь с $CHCl_3$) поднимется на 20 *см*. После высушивания хроматограмму проявляют действием диазотированной сульфаниловой к-ты, а затем 1 н. KOH. Фенол, *п*-крезол и *м*-крезол, несмотря на близкие значения R_f, могут быть идентифицированы благодаря различному цвету их азокрасителей (соответственно: лимонно-желтый, красный и темножелтый). При использовании в качестве ПР смеси 75% ксилола + 25% $CHCl_3$ значения R_f для фенола, *п*-крезола, *м*-крезола, *о*-крезола, гваякола, эвгенола и тимола соответственно равны 0,32; 0,34; 0,35; 0,41; 0,45; 0,48; 0,57. Однако эти значения могут меняться от опыта к опыту в зависимости от содержания воды в сорбционном слое на стеклянной пластинке. Н. П.

65379. Об открытии и идентификации одно- и многоатомных фенолов методом хроматографии на бумаге. Герман (Über den Nachweis und Die Unterscheidung ein- und mehrwertiger Phenole auf dem Papierchromatogramm. Herrmann Karl), Pharmaz. Zentralhalle, 1956, **95**, № 2, 56—61 (нем.)

Описаны цветные р-ции одно-и многоатомных фенолов при взаимодействии их с различными реактивами для опрыскивания хроматограмм. В качестве р-рителей применяли C_4H_9OH-$CH_3COOH\cdot H_2O$ (4 : 1 : 5) или 15%-ный р-р CH_3COOH. Для идентификации производных 1, 2-диокси- и 1, 2, 3-триоксибензола применен р-р $NaNO_2$ и последующая обработка 0,5 н. р-ром KOH в CH_3OH. Приведены величины R_f и окраски пятен изучаемых продуктов; показано что величины R_f для гомологов при употреблении обоих р-рителей снижаются с увеличением числа групп OH. Б. Т.

65380. Количественный метод определения нитропарафинов в воздухе. Перегуд Е. А., Бойкина Б. С., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 292—294

Метод определения нитропарафинов (I) в воздухе основан на разложении их конц. H_2SO_4 при нагревании с последующим колориметрич. определением нитрита (II) по р-ции Грисса. Метод применим как для первичных, так и для вторичных I. На основании эксперим. данных установлен коэфф. пересчета найденного кол-ва II на искомый I. Т. М.

65381. Полярографическое определение гексахлорциклогексана в технических продуктах хлорирования бензола. Кемуля, Веронский (Polarograficzne oznaczanie gameksanu w technicznym produkcie chlorowania benzenu. Kemula W., Weroński E.), Przem. chem., 1956, **12**, № 1, 51—53 (польск.; рез. русс., англ.)

Усовершенствован полярографич. метод определения γ-изомера ГХЦГ (I) в технич. продуктах различного происхождения путем сравнительных измерений для исследуемой пробы и образца с известным содержанием чистого I; при низких содержаниях I в пробе пользуются методом добавок. Высоту волны замеряют при потенциалах, при которых сила тока еще не достигла значения i_d I; отсчет ведут не от оси абсцисс, а от прямых, проведенных через участки кривых (волн пробы и образца), приблизительно параллельные оси абсцисс. Эти участки получают соответствующим подбором компенсации остаточного тока. При анализе технич. продуктов замеры, как правило, ведут при потенциале, соответствующем 80—90% высоты волны I на кривой образца. Т. А.

65382. **Применение хроматографии на бумаге для анализа лекарственных веществ. Бюхи, Солива** (Die Anwendung der Papierchromatographie in der qualitativen Arzneimittel-Analyse. Büchi J., Soliva M.), Pharmac. acta helv., 1955, **30**, № 4, 154—174 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для приготовления забуференной бумаги для последующего изучения хроматографич. разделения ряда лекарственных в-в применены следующие буферные р-ры: 1) pH 3—5,8; р-р, 0,05 *M* по янтарной к-те и $Na_2B_4O_7$; 2) pH 5,8—9,2; р-р, 0,1 *M* по KH_2PO_4, 0,05*M* по $Na_2B_4O_7$; 3) pH 9,2—11; р-р, 0,1 *M* по H_3BO_3 и по Na_2CO_3; 4) и 5) pH 2—8; фосфотно-цитратные буферные р-ры Мак-Ильвэйна. Смещением указанных пяти р-ров получена шкала pH 3,0—11,0 с интервалом 0,5 единиц pH. Листы бумаги ватман № 1 (25×50 *см*) медленно протягивали через 100 *мл* буферного р-ра, сушили между листами фильтровальной бумаги и употребляли через 6—24 часа. Н. П.

65383. **Исследования по аналитической химии мочевинных смол. I. Количественное определение гексаметилентетрамина в начальном реакционном продукте методом измерения поглощения в инфракрасной области спектра. Танака, Миямото, Иосими** (尿素樹脂に關する分析化學的研究. 第1報. 赤外線吸收スペクトルによる初期反應物中の ヘキサメチレンテトラミンの定量について. 田中誠之, 宮本保夫, 吉見直喜), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 2, 87—90 (япон.; рез. англ.)

Определению моно- и бис (оксиметил) мочевины в начальном реакционном продукте на основе измерения поглощения в ИК-области спектра мешает присутствие катализатора гексаметилентетрамина (I). I удаляют экстракцией $CHCl_3$ и количественно определяют его спектрофотометрированием в ИК-области со среднеквадратичной погрешностью 2%. Осуществлено определение I в различных начальных реакционных продуктах и показано, что кол-во I в течение начального периода р-ции остается почти неизменным. М. П.

65384. **Колориметрическое определение глутаминовой кислоты в белковых гидролизатах. Кук-Мейри, Лихтенштейн** (Colorimetric determination of glutamic acid in protein hydrolysates. Kuk-Meiri S., Lichtenstein N.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 3, 266—268 (англ.; рез. нем., франц.)

При анализе белковых гидролизатов глутаминовую к-ту (I) выделяют сорбцией на амберлите IR_4-B при pH 3—4 с последующим вымыванием 1 н. HCl. К вытекающему р-ру добавляют $NaNO_2$; I переходит в лактон оксиглутаровой к-ты, который при взаимодействии с NH_2OH образует гидроксамовую к-ту. Последнюю определяют колориметрически с $FeCl_3$. Результаты определения I в казеине, эдестине, зеине и фибрине хорошо согласуются с полученными ранее описанным методом (РЖХимБх, 1956, 6297). Н. Ч.

65385. **Определение силиконов в текстильных материалах. Петти** (Determination of silicones in textile materiales. Petty Gerald M.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 250—251 (англ.)

К 5—10 *г* исследуемого образца в стакане из боросиликатного стекла добавляют 30 *мл* 95%-ной H_2SO_4 и малыми порциями ~35 *мл* 70%-ной HNO_3. Умеренно нагревают 20—120 мин., добавляют 1—5 *мл* 60%-ной $HClO_4$ и энергично нагревают. Преждевременное добавление $HClO_4$ нежелательно. При наличии мути жидкость слегка охлаждают, добавляют 5—10 *мл* 70%-ной HNO_3 и при умеренном нагревании 1—5 *мл* 60%-ной $HClO_4$, повторяя эту операцию до получения прозрачной жидкости. Затем выпаривают до 20—25 *мл*, охлаждают, разбавляют 100—150 *мл* воды, добавляют 1—2 *мл* 37%-ной HCl, кипятят и фильтруют горячий р-р через фильтр ватман № 40, промывая осадок несколько раз водой, и прокаливают в Pt-тигле. Тигель с осадком взвешивают, добавляют несколько капель 95%-ной H_2SO_4 и 2—15 *мл* 48%-ной HF и после выпаривания и прокаливания снова взвешивают, определяя по разности в весе SiO_2. Среднее расхождение между результатами параллельных определений 0,007%. М. П.

65386. **Колориметрическое определение алифатических альфа-нитрооксисоединений. Джонс, Риддик** (Colorimetric determination of aliphatic alpha-nitrohydroxy compounds. Jones Lawrence R., Riddick John A.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 254—255 (англ.)

При взаимодействии в сернокислой среде хромотроповой к-ты и CH_2O, являющейся продуктом разложения нитроспиртов в избытке щелочи, образуется фиолетовое комплексное соединение. ~10 *г* α-аминоксисоединения растворяют в воде, р-р разбавляют до 100 *мл* и к аликвотной порции 10 *мл* добавляют 10 *г* кристаллич. $NaHSO_3$, 10 *мл* 5 н. NaOH и 55—60 *мл* воды. Кипятят 30 мин. с обратным холодильником, охлаждают до 25° и разбавляют до 100 *мл*. Параллельно, проводят контрольный опыт, заменяя пробу водой. Аликвотную порцию 2 *мл* переносят в пробирку Льюис-Бенедикта, добавляют 1 *мл* 0,5 н. NaOH, смешивают и помещают на 5 мин. в охлаждающую баню (25°); добавляют 1 *мл* 2%-ного р-ра Na-соли 1,8-диоксинафталин- 3,6 -дисульфокислоты, разбавляют до 12,5 *мл* при помощи H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и погружают пробирку на 10 мин. в паровую баню. Затем охлаждают до 25°, добавляют к-ту до 12,5 *мл*, переносят р-р в 1-*см* ячейку корекс (спектрофотометр Бекмана, модель DU) и спектрофотометрируют при 580 *мμ*. Калибровочную кривую строят по р-рам 2-нитро-2-метил-1-пропанола. Метод применим при содержании 1—100γ нитроспиртов. Погрешность ±1%, воспроизводимость результатов ±2%. М. П.

65387. **Колориметрическое открытие и определение триптофана. Антониадес** (Colorimetric detection and estimation of triptophan. Antoniades H. N.), Chemist-Analyst, 1955, **44**, № 3, 78, 84 (англ.)

Для открытия триптофана (I) к 1—2 *мл* 0,1 н. $Ce(SO_4)_2$ в H_2SO_4 (34 *г* $Ce(SO_4)_2$ растворяют в смеси 28 *мл* конц. H_2SO_4 и 500 *мл* воды и добавляют 500 *мл* воды) добавляют 1 *мл* нейтр. анализируемого р-ра (0,2 *мг/мл* I). На поверхности раздела образуется красное кольцо. Колич. определение I осуществляют аналогично, пользуясь серией эталонов (0,1 *г* I растворяют в воде и разбавляют до 100 *мл*). Ряд других органич. соединений, отсутствующих в белках (РЖХим, 1956, 58408), дают такую же р-цию. Аланин, аргинин, аспарагин, аспарагиновая к-та, цистеин, цистин, глицин, глутаминовая к-та, глутамин, гистидин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, фенилаланин, пролин, серин, треонин, тирозин и валин не дают красной окраски со смесью $Ce(SO_4)_2$-H_2SO_4; избыток цистеина мешает, т. к. он восстанавливает Ce^{4+}. Л. А.

65388. **Исследование рейнеката спартеина в качестве соединения, пригодного для колориметрического определения спартеина в полумикромасштабе. Вишневский, Дзедзянович** (Badanie reinekanu sparteiny jako materiał do kolorymetrycznego oznaczania sparteiny w skali półmikro. Wiśniewski W., Dziedzianowicz W.) Acta Polon. pharmac., 1955, 11, Dodatek: Pam. 11 Ogólnopolskiego Zjazdu nauk. Polon. Towarz. Farmac. Zodzi, 124—125 (польск.; рез. русс. англ.)

Исследовано поглощение р-ров рейнеката спартеина (I) в ацетоне и установлено, что окраска р-ров I стабильна, интенсивность ее пропорциональна конц-ии и не зависит от pH в пределах 2—6. Растворимость I в воде возрастает с т-рой; упаривание р-ров спартеина (II) не влияет на поглощение р-ров I. Абс. чувствитель-

XUM

ность метода соответствует 0,2—0,3 *мг* **II** в 25 *мл* р-ра **II** в ацетоне. Для измерений пользовались фотометром Пульфриха с зеленым фильтром S-53. A. Hulanicki

65389. **Фотометрическое определение адреналина с применением тетрароданомеркуроата калия. Шалго, Киш, Морваи** (Photometrische Bestimmung des Adrenalins mit Dikaliumquecksilber (II)-tetrarhodanid. Salgó Êva, Kis Julius, Borvay Josef), Z. analyt. Chem., 1956, **149**, № 5, 355—358 (нем.); Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 7, 235—236 (венг.; рез. нем.)

Метод основан на образовании окрашенного комплекса адреналина (**I**) с тетрароданомеркуроатом калия (**II**) с максимумом поглощения при 500 *мμ*. Интенсивность окраски достигает максимума через 25 мин. после добавления **II** и не изменяется в течение 18 час. Для определения **I** берут навеску 2—3 *мг*, растворяют ее в прокипяченном бидистиллате при 40—45°, охлаждают р-р, разбавляют его до 100 *мл* и к аликвотной пробе, содержащей 100—150 *мг* **I**, добавляют 2 *мл* 0,1 н. р-ра **II**, приготовленного по Шалго (РЖХим, 1953, 2057), и недостающий до 10 *мл* объем бидистиллата. Р-р выдерживают 25 мин. при т-ре кипящей водяной бани, охлаждают и фотометрируют розовую или карминово-красную окраску с фильтром S 50. Закон Бера при конц-ии **I** 2—32 *γ/мл* выполняется. Р-ция специфична и дает возможность определить **I** с погрешностью не выше +3%. Состав комплекса **I** с **II** не установлен. Н. П.

65390. **Спектрофотометрический анализ смеси антигистаминов. Блауг, Зопф** (The spectrophotometric assay of an antihistamine combination. Blaug Seymour M., Zopf Louis C.), Drug Standards, 1955, **23**, № 4, 147—148 (англ.)

Измерение поглощения р-ров антигистаминов в спирте производили на кварцевом спектрофотометре Бекмана (модель DU). Оптич. плотности р-ров индивидуальных дифосфата пирробутамина (**I**) и хлоргидрата метапирилена (**II**) и р-ра смеси **I** и **II** измеряли при 225 и 241 *мμ* (полосы поглощения **I** и **II** соответственно). Конц-ии **I** и **II** рассчитывали по ур-ниям Бера для двухкомпонентной системы. Г. Т.

65391. **Быстрый метод определения содержания этилового спирта в тинктурах, спиртовых препаратах, водке, вине, пиве и виноградном сусле. Фишер, Кольмайр** (Eine Schnellmethode zer Bestimmung des Äthanolgehaltes von Tinkturen, Spirituspräparaten, Branntwein, Wein, Bier und Most. Fischer R., Kolmayr F.), Pharmaz. Zentralhalle, 1954, **93**, № 3, 87—92 (нем.)

См. РЖХим, 1954, 36449.

65392. **Определение 5-(оксиметил)-фурфурола и родственных соединений. Тернер, Риберс, Баррик, Коттон** (Determination of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde and related compounds. Turner James H., Rebers Paul A., Barrick Paul L., Cotton Robert H.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 5, 898—901 (англ.)

Для определения 5-(оксиметил)-фурфурола (**I**) и родственных ему соединений изучены спектры поглощения их в УФ-области и установлено, что кривая светопоглощения (КСП) **I** имеет не описанный ранее в литературе минимум при 2125 А. КСП 5,5′-(оксидиметилен)-дифурфурола (**II**) имеет минимум при ∼2150 А. Небольшой максимум при 2240 А на КСП тетрагидро-2,5-фурандиметанола (**III**), полученного гидрированием **I** на скелетном Ni-катализаторе при ∼ 100 *ат*, указывает на присутствие в **III** ∼1% 2,5-*бис*-(октаметил)-фурана. Методом хроматографии на бумаге с применением в качестве проявителя смеси *н*-C_4H_9OH-C_2H_5OH-H_2O и аммиачного р-ра $AgNO_3$ в качестве агента опрыскивании показана возможность разделения **I** и 2,5-*бис*-(оксиметил-тетрагидрофурана. Показано, что оптич. плотность 10%-ных р-ров левулозы (**IV**) при 2780 А (25°) после четырех кристаллизаций снижается с 0,430 до 0,218 и приближается к постоянной Оптич. плотность р-ров **IV** подчиняется закону Бера при конц-ии ⩽ 20%. Температурные коэфф. для оптич. плотности в интервале 15—30° для р-ров **IV** с конц-ией 10,39 и 20% составляют, соответственно, 0,000761 и 0,000760 на 1% **IV**. Ввиду того, что оптич. плотность р-ров **I** в УФ-области не зависит от т-ры, поглощение р-ров **IV** не может быть вызвано присутствием **I**. **I** и **II** в водн. р-рах подвергаются самоокислению, что доказывается изменением хода соответствующих кривых светопоглощения. Метод определения **I** и других продуктов изучением спектров поглощения в УФ-области проще и точнее, чем полярографич. и колориметрич. методы. Т. Л.

65393. **Микрокристаллоскопические реакции на дибазол и некоторые сульфаниламиды. Книжко П. О.**, Аптеч. дело, 1956, **5**, № 2, 13—15

Палладиевохлористоводородная к-та (**I**) образует с дибазолом (**II**) и сульфаниламидами характерные кристаллы. Для открытия **II** каплю 1%-ного р-ра **II** наносят на каплю 2%-ного р-ра **I**. Предельное разбавление 1 : 800, открываемый минимум 4 γ. При определении сульгина каплю его р-ра (1 : 500) наслаивают на каплю 0,5%-ного водно-ацетонового р-ра **I**. Предельное разбавление 1 : 8000, открываемый минимум 0,4 γ. Для открытия белого стрептоцида (р-р 1 : 1000) употребляют 1—2%-ный р-р **I**; предельное разбавление 1 : 10 000, открываемый минимум 0,1 γ. При определении сульфацила (р-р 1 : 1 000) употребляют 2%-ный р-р 1 γ; предельное разбавление 1 : 5 000, открываемый минимум 0,2 γ. При определении сульфантрола (р-р 1 : 500) пользуются 1%-ным водно-ацетоновым р-ром **I**. Предельное разбавление 1 : 4 000, открываемый минимум 0,25 γ. М. П.

65394. **Изучение реакции Цвиккера. Аве, Винклер** (Zur Kenntnis der Zwikkerschen Reaktion. Awe W., Winkler Wilhelm), Arzneimittel-Forsch., 1955, **5**, № 10, 578—584 (нем.; рез. англ.)

Р-ция Цвиккера (РЦ) на барбитуровые и тиобарбитуровые к-ты не специфична. Аналогичную р-цию дают различные в-ва, содержащие группировки >N—C(=S)—N< или —N=C—N <. В частности, положительный исход РЦ установлен для гидантоинов, пуринов, тиобензимидазолов, тиоурацилов и тех сульфаниламидов, в состав молекулы которых входит тиомочевинная группировка. Окраска образующихся комплексов, в зависимости от природы в-ва, изменяется от чисто фиолетовой до почти чисто синей. Для спектрофотометрич. исследования комплексы получают смешением 0,1 *мл* 1%-ного $Co(CH_3COO)_2$, 2,5 *мл* р-ра барбиталя (**I**) в $CHCl_3$ и 0,6 *мл* 5%-ного изопропиламина. Для получения сопоставимых результатов измерения нужно производить через определенный промежуток времени после добавления реактивов. Максимумы поглощения (МП) различных **I** укладываются в узком интервале 560—570 *мμ* и потому по положению МП нельзя дифференцировать **I** между собой. В противоположность **I**, имеющему незначительное светопоглощение при 360—400 *мμ*, тиобарбитали (**II**) и другие тиопроизводные очень интенсивно поглощают свет. Измерение светопоглощения в этой области может быть использовано для определения **II**, некоторых сульфаниламидов с серусодержащими циклами и тиосоединений ряда бензимидазола и урацила. Чистые **I** удается определить количественно в узком интервале конц-ий, для которого закон Бера выполняется: 0,1—0,8 *мг/мл* для 5,5-(диэтил)-барбиталя (МП при 565 *м*), 0,06—0,4 и 0,4—0,8 *мг/мл* для 5,5-(диэтил)-тиобарбиталя (МП при 560 *мμ*). Для сульфатиазола (МП при 565 *мμ*) закон Бера выполняется в интервале 0,1—0,6*мг/мл*. По наклону прямых зависимости экстинк-

ХИМ

ции от конц-ии судят о строении комплексов, образующихся при РЦ. Авторы проводят параллель между строением продуктов РЦ и витамина B_{12}. Н. П.

65395. Компоненты каменноугольного дегтя и родственных веществ. XXVIII—XXX. Быстрое количественное определение антрацена. XXVIII. Ф у н а к у б о, М а ц у м о т о. XXIX. Ф у н а к и н о, М а ц у м о т о, Ф у д з и у р а. XXX. Ф у н а к у б о, М а ц у м о т о (コールタールの成分ならびにその關係化合物に關する研究. 第28報. アントラセンの迅速定量法. IV 船久保英一, 松本祐太郎. 第29報. アントラセンの迅速定量法. V. 船久保英一, 松本祐太郎, 藤浦正巳. 第30報. アントラセンの迅速定量法. VI. 船久保英一, 松本祐太郎), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem., Sect., 1954, 57, № 8, 556—558; 559—561; 562—564 (япон.)

XXVIII. Данные определения антрацена(I) по ранее предложенным методам проверены математически и экспериментально с применением неочищ. малеинового ангидрида (II).

XXIX. При титровании избытка II с помощью р-ра I в хлорбензоле р-ция присоединения между I и II протекает на 99,7% в течение 2 час. при 130—132°. При оттитровывании избытка II разбавл. р-ром NaOH, 99,8% II удаляется из органич. в водн. слой. Практически щелочь не взаимодействует с продуктами присоединения I и II.

XXX. Указаны р-ритель (хлорбензол или ксилол), кол-во II, необходимое для определения I, способ нагрева, аппаратура и погрешность предлагаемого метода. Сообщение XXVII РЖХим, 1956, 61916.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 9, 6578. Katsuya Inouye

65396. Аналитическая химия растворов вискозы. Ф и л и п п (Zur Analytik von Viskoselösungen. P h i l i p p B u r k a r t), Chem. Technik, 1956, 8, № 2, 77—80 (нем.)

Общепринятый аналитич. метод определения общего содержания S в р-рах вискозы (I), основанный на окислении сульфидной серы перекисью водорода в щел. среде, дает на 16—20% завышенные результаты. При использовании этого метода в целях производственного контроля (ПК) необходимо вводить эмпирич. поправочный фактор порядка 16% от общего содержания S. Надежные результаты дает весовое определение S после ее окисления Br_2 и осаждения в виде $BaSO_4$. Результаты определения серы весовым методом и методом газового анализа хорошо согласуются между собой. Для определения ксантогенатной S в присутствии сульфида (II) и тиокарбоната более подходит осаждение диэтилхлорацетамидов (Fink H., Stahn R., Matthes A., Angew. Chemie, 1934, 47, 602), чем хлорацетонитрилом. Однако для текущего ПК целесообразнее использовать более быстрый иодометрич. метод (Bredee H., L. Kolloid-Z., 1941, 94, 81). Для полного анализа р-ров I можно использовать потенциометрич. титрование с серебряным вращающимся индикаторным электродом (ИЭ). В этом случае р-ром $AgNO_3$ сначала осаждают II из щел. р-ра, после нейтр-ции по фенолфталеину осаждают в виде II тритиокарбонат (III), а затем ксантогенат. Несколько сложный для ПК, этот метод пригоден для исследования хода процесса созревания I. Используя ИЭ из амальгамированного Ag, определяют II и III в щел. ацетатном р-ре I титрованием 0,1 *M* р-ром $HgCl_2$. Полярографич. метод представляет интерес для исследования таких неустойчивых продуктов как монотиокарбонат, имеющих значение для объяснения механизма ксантогенатной р-ции. Полярографич. методом можно определять II и III (при конц-ии <1 *мM* (*л*) при их одновременном присутствии, а также полисульфид и тиосульфат. Для определения COS его связывают в аммиачном р-ре $CuCl_2$ в монотиокарбамат, который и полярографируют. Наиболее важными задачами аналитич. химии р-ров I автор считает доказательство существования дитиокарбоната и разработку коллоидохим. методов определения размеров, формы и распределения зарядов частиц ксантогената целлюлозы. Н. П.

65397 К. Органический анализ. I том. Пособие для высшей школы. Ю р е ч е к (Organická analysa. 1. díl. Celost. vysokošk. přiručka. J u r e č e k M i r o s l a v Praha, ČSAV, 1955, 543, [2] s., il., 48, 60 Kčs) (чеш.)

См. также: Элементарный органич. анализ 66930. Хроматография 18745Бх, 18750Бх, 18753—18755Бх, 18758Бх. Др. вопр. 66721, 66722, 66850, 66988. **67119**; 18726Бх, 18730Бх, 18739Бх, 18742Бх. **18746Бх**, 18763Бх, 18766Бх, 18767Бх, 18773Бх, 18780Бх, **18782Бх**, 18792Бх, 18793Бх, 18798Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

65398 Кварцевые пружинно-торзионные микровесы. Б у ш у к, У и н к л е р (A quartz spiral-torsion microbalance. B u s h u k W., W i n k l e r C. A.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 11, 1729—1730 (англ.)

Описана комбинация торзионных (Gulbransen E. A., Rev. Scient. Instrum., 1944, 15, 201) и пружинных весов (McBain J. W., Bakr A. M., J. Amer. Chem. Soc., 1926, 48, 690). Исследуемое в-во подвешивается к к одному плечу коромысла, а ко второму — противовес и чувствительная кварцевая спираль. Нижний конец спирали с помощью шелковой нити соединен с валиком, закручивая который через стеклянный шлиф можно растягивать спираль. Весы уравновешиваются соответствующим растяжением спирали, удлинение которой является мерой изменения веса исследуемого в-ва. Чувствительность весов 0,163±0,002 *мг/мм*. А. С.

65399. Микровесы Гарнера с кварцевой нитью, предназначенные для работы в жестких условиях. К у к, А л ь т ь е р и, Т а у н (The Garner heavy duty quartz fiber microbalance. K u c k J. A., A l t i e r i P a t r i c i a L., T o w n e A l m a K.), Mikrochim. acta, 1953, № 3, 254—265 (англ.; рез. франц., нем.)

Микровесы с вертикально расположенной кварцевой нитью, предназначенные для взвешивания 0,6—5 *г*, с чувствительностью выше, чем у весов с опорной призмой. Описана система для предотвращения вибраций и установки весов в производственной лаборатории. Т. Л.

65400. Прибор для измерения чрезвычайно малых изменений веса, массы или плотности. Х а л л е р, К а л ь к а м у д ж о (Apparatus for the measurement of extremely small weight, volume, and density changes. H a l l e r W o l f g a n g K., C a l c a m u g g i o G l e n n L.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 11, 1064—1068 (англ.)

Прибор основан на равновесии тела, плавающего внутри жидкости. Образец подвешивается на поплавок из пирекса, выполненный в виде сферы с одним плоским участком, играющим роль мембраны. Меняя давление над поверхностью жидкости, достигают равновесия

XUM

плавающего тела. При изменении веса плавающего тела система выходит из равновесия. При этом колич. изменение веса вычисляется из значения нового давления, необходимого для восстановления равновесия. Приведена расчетная ф-ла. Прибор термостатирован с точностью 0,001°. Приведен пример изучения изменения веса силикатных стекол в результате коррозии в дистилл. воде. Л. В.

65401. Применение электроники в химии. Муто (化學におけるエレクトロニツクスの應用. 武藤義一), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **25**, № 10, 525—528 (япон.)

65402. Исследования при помощи сцинтилляционного спектрометра. Гупта, Джха (Studies with the scintillation spectrometer. Gupta R. K., Jha S.), Nuclear Phys., 1956, **1**, № 1, 2—8 (англ.)

Описаны измерения спектра γ-лучей In^{128} при помощи сцинтилляционного спектрометра с кристаллом NaJ, активированным Tl. Кроме хорошо известного излучения 440 *кэв*, были обнаружены γ-лучи энергии 960±6 *кэв* и слабые излучения с энергией 520 и 750 *кэв* интенсивностью соответственно 1,5 и 0,5% от излучения 440 *кэв*. Приведены γ-спектры Co^{60} и Cs^{134}. Л. В.

65403. NMR — новейший спектрометр. Роджерс (NMR-newest member of Spectroscopy Team. Rogers Emery), Industr. Labs, 1955, **6**, № 9, 13—17 (англ.)

Описание и применение ядерно-магнитного спектрометра. Б. С.

65404. Спектрограф исследовательского отдела фабрики «Фотокемика», Вебер, Броз (Spektrograf istraživačkog odjela tvornice «Fotokemika». Weber Karlo, Broz Ivo), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 10, F31—F35 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Описано усовершенствование спектрографа фирмы A. Jobin and G. Yvon и применение его для определения спектральной чувствительности фотографич. слоев. Приводятся фотографии дополнительно изготовленных принадлежностей и всей установки в целом. А. С.

65405. Интегрирующая сфера для изменения отражательной способности на саморегистрирующем спектрофотометре Бекмана (модель DR). Джейкс, Маккихан, Хасс, Димитров, Куппенхейм (Integrating sphere of the measurement of reflectance with the Beckman model DR recording spectrophotometer. Jacquez John A., McKeehan Wayne, Huss John, Dimitroff James M., Kuppenheim Haus F.), J. Opt. Soc., America, 1955, **45**, № 11, 971—975 (англ.)

Приставная интегрирующая сфера, предназначенная для измерения отражательной способности образцов сравнительным методом в спектральной области от 1 000 до 235 *мμ*. Установка сферы на спектрофотометре не связана с какими-либо переделками прибора. Внутренность сферы диам. 110 *мм* покрыта MgO. Исследуемый образец и белый стандарт ($MgCO_3$) помещаются в в спец. отверстиях сферы и поочередно освещаются монохроматич. светом при помощи поворотного зеркала. По сравнению со спектрофотометром «Дженерал электрик» настоящая приставка дает несколько завышенные значения отражения, что, возможно, связано с геометрией приставки. Рассеянный свет при 700 *мμ* составляет 0,5% и 1,6% при 235 *мμ*. Разрешение, получаемое при измерении отражения, соответствует разрешению при измерении пропускания на спектрофотометре Бекман-DR. Приставка обеспечивает быстрое проведение измерений с общей ошибкой ~1%. В. М.

65406. Методы учета влияния разрешающей способности спектрального прибора на измеряемые величины. Иогансен А. В. В сб.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1955, 235—252

Разработанный метод позволяет точно учитывать влияние разрешающей способности прибора и получать истинные величины, не зависящие от параметров спектрометра. Приводятся пересчитанные таким образом значения истинных коэфф. поглощения полос 909 *см*$^{-1}$, 992 *см*$^{-1}$, характерных для группы $—CH=CH_2$ α-олефинов: 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена, 1-октена, 1-децена, 1-ундецена, 1-додецена, 1-тридецена, 1-бутена и 1-бутадиена. Использование рассчитанных величин коэфф. поглощения для целей колич. анализа делает излишним проведение калибровки прибора с помощью индивидуальных в-в. Из приведенных результатов по определению конц-ии винильных групп 5 искусств. смесей нефтепродуктов с α-олефинами следует, что средняя относительная ошибка определения составляет ~ 5%, а ошибка в расчете «на продукт» ~ 0,07 вес. % групп $—CH=CH_2$. В. Л.

65407. Успехи исследований в дальней ультрафиолетовой области. Водар (Progrés récents dans l'étude de l'ultraviolet lointain. Vodar M. B.), J. phys. et radium., 1954, **15**, № 12, 57S—58S (франц.)

Обзор методов получения спектров поглощения и испускания в области 100—2000 А. См. также РЖХим, 1956, 6131. А. С.

65408. Измерение ближнего рассеянного света в ультрафиолетовых спектрофотометрах. Танниклифф (Measurement of nearby stray radiation in ultraviolet spectrophotometers. Tunnincliff D. D.), J. Opt. Soc. America, 1955, № 11, 963—965 (англ.)

Описан метод определения величины ближнего рассеянного света в спектрофотометрах, предназначенных для исследования УФ-спектров поглощения очень узких полос и линий, заключающийся в том, что определяется кажущаяся прозрачность двух в-в в той спектральной области, где истинная прозрачность незначительна. Одно из в-в выбирается с широкой полосой поглощения, другое — с очень узкой. Разность этих величин дает значение для ближнего рассеянного света. Рекомендуется при определении ближнего рассеянного света в УФ-спектрофотометрах применять линию λ-2537 А поглощения насыщ. паров ртути. А. С.

65409. Счетчик фотонов для исследования излучений слабой интенсивности в ультрафиолетовой части спектра. Кац М. Л., Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1954, **40**, 61—105

Описанные счетчики предназначены для исследования люминесценции окрашенных кристаллов щелочно-галоидных соединений. Подробно описаны конструкции и методы изготовления шести вариантов кварцевых счетчиков с Pt-фотокатодом, наполненных водородом. Для регистрации импульсов применялся электрометр или усилитель с электромагнитным счетным реле на выходе. Приведены две схемы усилителя. Характеристика одного из счетчиков имела плато длиной 57 *в*, темновой фон составлял 1,4 разряда в 1 мин. Приведены сравнительные данные о предельной чувствительности основных способов фотометрирования — фотопластинок, фотоэлемента, фотоэлектронного умножителя и счетчика фотонов. Счетчик фотонов имеет порог чувствительности для УФ-лучей 23 кванта в 1 сек., что недостижимо для других способов фотометрирования. Автор считает, что счетчик фотонов с сенсибилизированным Pt-фотокатодом является пригодным для исследования УФ-излучения слабой интенсивности. Г. С.

65410. Спектроскопия в близкой инфракрасной области. II. Техника и использование приборов. Кей (Near-infrared spectroscopy. II. Instrumentation and technique. Kaye Wilbur), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 4, 181—204 (англ.)

Обзор. Библ. 242 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 9059. В. Л.

65411. Применение инфракрасного анализатора. **Янач** (Použiti infračerveného analysátoru. Janáč J.), Strojírenství, 1954, 4, № 5, 395—398 (чеш.)
Популярная статья. В. С.

65412. Ифракрасная кювета для специальных целей. **Фридел, Пелипец** (Special-purpose infrared cells. Friedel R. A., Pelipetz M. G.), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 10, 892 (англ.)
Обращается внимание на описанную ранее (РЖХим, 1956, 3686) разборную ИК-кювету с очень короткой, но воспроизводимой длиной оптич. пути, которая применялась для изучения ИК-спектра угля. В. Л.

65413. Низкотемпературная кювета для инфракрасной области спектра. **Джанз, Фицджералд** (A low temperature infrared cell assembly. Janz George J., Fitzgerald Warren E.), Appl. Spectroscopy, 1955, 9, № 4, 178 (англ.)
Описана переделка обычной кюветы для изучения жидких образцов в ИК-области спектра в кювету для низкотемпературных съемок ИК-спектров, которая позволяет наблюдать изменения в спектре при изменении т-ры и при взаимных превращениях жидких и твердых тел. Охлаждение кюветы осуществляется жидким воздухом или жидким азотом. Для предотвращения конденсации влаги из атмосферы все части кюветы заключены в кожух из Al-фольги, в который подается осушенный азот. Т-ра кюветы измеряется термопарой, вставляемой в вырез окошка кюветы. Регулировка т-ры осуществляется изменением скорости подачи в кожух кюветы жидкого азота. Кювета использовалась для изучения ИК-спектров янтарного нитрила в области т-р от +25 до —115°. В. Л.

65414. Получение образцов кристаллов для спектроскопических исследований путем регулируемого выращивания из паров. **Зуэрдлинг, Халфорд** (Direct production of spectroscopic specimens from single crystals by controlled growth from a vapor. Zwerdling Solomon, Halford Ralph S.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 12, 2215—2220 (англ.)
Описана аппаратура для получения тонких образцов отдельных кристаллов с определенным направлением кристаллографич. осей для изучения анизотропии ИК-поглощения. Направление осей в выращиваемом кристаллич. образце задается расположением полюса нагревания и охлаждения в оптич. кювете. Кювета состоит из Ni-кольца толщиной 3 *мм* с внешним диам. 10 *мм* и внутренним диам. 25 *мм*. К кольцу с противоположных сторон припаяны Cu-стержни, один из которых соединен с холодильником, а другой нагревается с помощью электрич. печи. Толщина получаемых образцов задается металлич. прокладкой и стенками окошек из KBr. Вся кювета помещена в спец. вакуумную камеру, в которую производится дозированное введение паров исследуемого в-ва. Камера приспособлена для съемки образца на ИК-спектрометре. Приводятся данные по выращиванию из паров бензола кристаллич. образца толщиной 0,1 *мм*. Описываемый метод особенно удобен для получения и исследования кристаллов, существующих только при низких т-рах. В. Л.

65415. Обогреваемая кювета для инфракрасной области спектра. **Матро** (A heated infrared cell. Matraw H. C.), Appl. Spectroscopy, 1955, 9, № 4, 177 (англ.)
Цилиндрич. корпус кюветы длиной 10 *см* изготовляют из меди или латуни. Окошки из AgCl или KRS-5 уплотняют тефлоновыми прокладками. Окошки из AgCl позволяют получать ИК-спектры в области применения призм из NaCl и KBr, а окошки из KRS-5 прозрачны до 40 μ. Кювета нагревается до 125° с помощью нагревающей ленты, которой обматывается корпус кюветы; т-ра ленты регулируется изменением напряжения, подаваемого с автотрансформатора. Описываемая кювета использована для изучения $TiCl_4$, UF_6, J_2F_6 и карбонилов Cr, Mo, W. В. Л.

65416. К теории микрофонной камеры спектрофона Вейнгерова и оптико-акустического газоанализатора. **Салль А. О.**, Ж. техн. физики, 1956, 26, № 1, 157—174
Рассмотрен процесс поглощения ИК-радиации газом, находящимся в замкнутом объеме (микрофонной камере), возбуждение в нем акустич. колебаний и вопрос о выборе оптимальных соотношений в микрофонной камере. А. С.

65417. Уменьшение рассеяния в монохроматорах. **Кнохан, Меткаф** (Reduction of scatter in monochromators Keohane K. W., Metcalf W. K.), J. Scient. Instrum., 1955, 32, № 11, 449—450 (англ.)
Описано улучшение двойного кварцевого монохроматора типа Литтрова, сводящееся к уменьшению рассеяния света. Е. К.

65418. Искровой штатив с вращающимся электродом. **Люшер** (Ein Funkenstativ mit rotierender Elektrode. Lüscher E.), Experientia, 1955, 11, № 12, 500 (нем.; рез. англ.)
Штатив предназначен для спектроскопич. исследования стальных и чугунных образцов диам. 30—80 *мм*. Конструкция позволяет менять искровой промежуток и производить исследования как под вакуумом, так и в инертной атмосфере. Скорость вращения электрода 1—50 об/мин. А. Л.

65419. Ахроматическое сканирующее устройство. **Ширер, Уиггинс** (An achromatic scanning device. Shearer J. N., Wiggins T. A.), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 2, 133—134 (англ.)
Описано новое, ахроматическое сканирующее приспособление для прецизионной работы в спектроскопии высокой разрешающей силы, с помощью которого можно сканировать небольшие участки спектра при неподвижной диффракционной решетке. Приспособление состоит из двух плоских зеркал, установленных почти параллельно друг другу и под углом 45° к лучу, идущему от решетки. Зеркала перемещаются вдоль этого луча; после отражения от зеркал свет попадает на выходную щель. Т. М.

65420. Простая абсорбционная кювета с малой длиной оптического пути. **Хокхеймер, Мур** (A simple short-path absorption cell. Hochheimer B. F., Moore G. E.), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 10, 891 (англ.)
Описывается конструкция простой абсорбционной кюветы с длиной оптич. пути $\sim$ 1 *мм*, стойкой против действия паров HCl и предназначенной для исследования абс. интенсивности вибрационно-ротационных полос в ИК-области спектра. Кювета состоит из стеклянной трубки диам. 35 *мм*, в которую вставляются окошки такого же диаметра, разделенные кольцеобразной прокладкой, изготовленной из пирексовой трубки. В стеклянный корпус кюветы впаивается трубка, сообщающая внутренний объем кюветы с запасным объемом для предотвращения флюктуаций давления исследуемого в-ва. Один из видов описываемой кюветы имеет плоскопараллельные окошки из CaF_2, а в другом вместо окошек используются плосковыпуклые линзы из сапфира, фокусирующие световой пучок на щель спектрометра. Окошки и линзы кюветы крепятся к стеклянному корпусу с помощью замазки. В. Л.

65421. Измерение двойного лучепреломления. **Дрейфус** (Measurement of birefringence. Dreyfus Marc G.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 2, 142 (англ.)

ХИМ

Описан полярископ для упрощенных определений величины двойного лучепреломления ρ. Величина и направленность ρ образца определяются путем сравнения его максим. яркости в полярископе с яркостью третьего поляризатора, расположенного под углом θ. Интенсивность света, прошедшего через последний, определяется выражением $I_p = A_p^2 R_p^2 \sin^2\theta \cos^2\theta = A_p^2 R_v^2 (\sin^2 2\theta / 4)$. Интенсивность света, прошедшего через измеряемый образец, $I_s = R_s^2 \sin^2 (\rho / 2)$. При равенстве I_p и I_s $R_s \sin^2 \rho / 2 = A_p R_p (\sin 2\theta / 2)$ или $\rho = 2 \sin^{-1} [K \sin 2\theta]$, где $K = A_p R_p / 2R_s$. Здесь потери интенсивности в результате отражения от плоскостей третьего поляризатора обозначены R_p^2, от плоскостей образца — R_s^2 и от внутреннего поглощения третьего поляризатора — A_p^2. A_p, R_p и R_s могут быть измерены фотометром или фотографич. экспозиметром Л. В.

65422. Применение метода объективного фотометрического интерполирования вобласти высоких концентраций при спектральном анализе сложных сплавов. Грикит И. А., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 2, 196—198

Метод фотометрич. интерполирования распространен на определение высоких конц-ий. Измеряется почернение одной из ступенек линии спектра примеси и двух ступенек линии спектра основы, между которыми лежит почернение измеренной ступеньки линии примеси. Интервал почернений между ступеньками линии основы делится на 100 частей. Затем определяется, на сколько сотых долей интервала отличается почернение ступеньки линии почернения от верхней или нижней ступеньки линии основы. По заранее рассчитанным таблицам находится величина $\lg I_x/I_0$ и строится постоянный график, связывающий $\lg I_x/I_0$ и $\lg C$. Метод дает хорошую воспроизводимость и совпадение результатов с данными, полученными методом трех эталонов. При субъективном методе интерполирования за 20—30 мин. производится анализ 10—15 элементов с низкой конц-ией и методом объективного фотометрич. интерполирования 2—3 элемента с высокой конц-ией. Л. В.

65423. Опыты с фотоколориметром Хирана. Коменда (Zkušenosti s fotokolorimetrem Chirana. Komenda J.), Chem. prumysl., 1955, **5**, № 7, 286—288 (чеш.)

Описано устройство фотоколориметра (Ф), выпускаемого чешской пром-стью, аналогичного колориметру Хирана (Световой поток падает на полупрозрачное зеркало, которое делит поток на две части, проходящие соответственно сквозь кюветы с анализируемым и стандартным р-ром). Ф позволяет измерять значения пропускания с точностью до 0,1% при изменении напряжения в сети, питающей лампу, от 200 до 230 *в*. Проведено сравнение экстинкции, измеренной для р-ров черной туши в воде в интервале относительных конц-ий сравниваемых р-ров от 0,02 до 2 с помощью описанного Ф (E_1) и фотометра Пульфриха (E_2), показавшее нелинейную связь между E_1 и E_2 (при $c = 0{,}02$, $E_1 = 0{,}077$, а $E_2 = 0{,}043$; при $c = 0{,}803$. $E_1 = 1{,}151$, а $E_2 = 1{,}505$). Приведен калибровочный график и таблица, позволяющая получать значения E на основании известной пропускаемости. В. С.

65424. Универсальность спектрофотометра с прямым отсчетом. Мак-Нил, Эрнстер (The versatility of the direct reading spectrometer. McNeil L. W., Ernster A. F.), Blast Furnace and Steel Plant, 1954, **42**, № 10, 1184—1187 (англ.)

Приводится большое кол-во данных по применению спектрофотометра с прямым отсчетом для колич. анализа ряда промышленных сплавов на железной основе. Во всех анализах исследуется возможность использования в качестве внутреннего стандарта другого элемента вместо Fe. Анализ низколегированных сплавов дает абс. ошибку (в %, в скобках конц-ия в %): 0,006 для Mn (0,34), 0,015 для Si (0,95); 0,004 для Cu (0,22); 0,021 для Ni (1,64); 0,008 для Cr (0,89), 0,009 для V (0,23); 0,002 для Mo(0,20), 0,006 для W (0,52), 0,014 для Al (1,08), 0,00054 для Sn (0,020). Приводятся данные по анализу нержавеющих сталей и высоколегированных сплавов. Отмечается возможность применения описываемого метода к анализу сплавов на основе Ni, Co, Ti. В. Л.

65425. Определение интенсивности света высокочувствительным уранило-оксалатным актинометром. Питс, Марджерум, Тейлор, Брим (Determination of light intensities with a highly sensitive uranyl oxalate actinometer. Pitts James Jr., Margerum J. David, Taylor K. Perry, Brim Warren), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5499—5501 (англ.)

Описаны принципы работы с уранило-оксалатным актинометром. Обычная аналитич. процедура включает титрование стандартным перманганатом или р-ром церия нерастворимого оксалата в облученном и необлученном образцах. Увеличение чувствительности достигается применением малых (до 5 *мл*) колб и многократным повторением экспериментов. С 5%-ной точностью при часовой экспозиции может быть измерена интенсивность света $1 \cdot 10^{13}$ квант/сек. Актинометр, основанный на употреблении оксалата уранила, в 20 раз чувствительнее актинометра с лейкоцианидом малахитовой зеленой (ЛМЗ) и в 2 раза чувствительнее актинометра с ферриоксалатом калия (ФОК). Коэфф. молярного затухания при употреблении ЛМЗ—$9{,}49 \cdot 10^4$, у ФОК — $1{,}1 \cdot 10^4$, а у иона церия при 3200 Å может быть доведен до $5{,}4 \cdot 10^3$. Л. В.

65426. Развитие флуорометрического метода исследования длительности возбужденного состояния молекул. Бонч-Бруевич А. М., Успехи физ. наук, 1956, **58**, № 1, 85—110

Обзор. Библ. 48 назв. А. С.

65427. Импульсный масс-спектроскоп. Агишев Е. И., Ионов Н. И., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 1, 203—208

Излагаются результаты усовершенствования масс-спектроскопа, описанного ранее (РЖХим, 1955, 19137) В новой конструкции прибора развернутый масс-спектр ионов получается на экране катодного осциллографа. Усиление токов ионных импульсов электронным умножителем с электростатич. фокусировкой и обычным широкополосым усилителем позволяет получать на экране осциллографа отчетливые массовые спектры при давлении исследуемого газа в источнике $4 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. и выше. Описывается конструкция источника, позволяющая осуществить точную пространственно-временную фокусировку для ионов, образованных во всем объеме источника. Из приводимых масс-спектрограмм следует, что разрешающая способность прибора в области масс 30—40 равна 80. При работе с малыми ионными токами разрешаются все изотопы Kr и Xe, что соответствует разрешающей силе >100. В. Л.

65428. Объяснение расхождений при измерениях масс-спектрографических дублетов. Эверлинг, Маттаух (Aufklärung von Unstimmigkeitem bei massenspektrographischen Dublettmessungen. Everling F., Mattauch J.), Z. Naturforsch, 1956, **11a**, № 1, 68—71 (нем.)

Обнаружена и изучена зависимость разности масс дублетов (CH_2—N), (NH_3-OH) и триплета (CH_4—NH_2—O) от напряженности магнитного поля в масс-спектрографе с двойной фокусировкой (Mattauch J., Naturwissen-

schaften, 1952, 39, 557). На основании полученных данных авторы приходят к заключению, что причиной неоднократно наблюдавшихся значительных расхождений в результатах измерений дублетов является неполное освещение апертуры в соединении с очень малой деюстировкой, обусловленной полем рассеяния магнита. Для исключения этой систематич. погрешности предложено расширить ионный пучек, входящий в радиальное поле, путем изменения хода силовых линий в ионной трубке. А. Л.

65429. **Оптически фокусирующая рентгеновская дифракционная камера. Франкс** (An optically focusing X-ray diffraction camera. Franks A.), Proc. Phys. Soc., 1955, B68, № 12, 1054—1064 (англ.)

Фокусировка рентгеновских лучей осуществлялась при полном внешнем отражении от шлифованной поверхности изогнутой стеклянной пластинки-рефлектора с углом скольжения $\sim 3\cdot10^{-3}$ радианов. Отмечено, что отражение сопровождается частичной монохроматизацией. Изгиб рефлектора производился при помощи микрометрич. винта и пружины путем приложения давления по двум противоположным ребрам пластинки, помещенной на двух цилиндрич. стерженьках. Разобраны принципы конструирования с учетом требуемой разрешающей способности и описаны конструкции двух камер для исследования дифракционных явлений под малыми углами с применением одного и двух, взаимно перпендикулярных, рефлекторов. Показана возможность последовательного получения дифракционных картин для двух взаимно перпендикулярных направлений в образце. Приведены оригинальные снимки, показывающие возможность наблюдения отражений от периодов $\sim$600 А. А. Б.-З.

65430. **Новая рентгеновская трубка с острым штриховым фокусом. Хоземан** (Eine neue Strich-Feinfokus-Röntgenröhre. Hosemann R.), Z. angew. Phys, 1955, 7, № 11, 532—536 (нем.)

Приведены теоретич. основы получения острого фокуса у рентгеновской трубки. Новая трубка имеет внешний вид и размеры обычной технич. рентгеновской трубки и изготовляется в нескольких вариантах: а) стеклянная трубка без окошек и колпачка на спирали катода, б) такая же, но с колпачком, в) металлич. трубка с 4 окошками из тонкого прочного стекла (0,02 *мм*) с 3-полюсным штепселем. Трубка является триодом с электростатич. регулированием потока электронов путем установки перед анодом линзы большой преломляющей силы. Анод изготовляется из Cu толщиной 2 *мм* и охлаждается проточной водой (10 *л/мин*). Форма кривой распределения интенсивности вдоль поверхности анода изменяется в зависимости от разности потенциалов сетки и катода. Наиболее острый фокус (0,13 × 7 *мм*) получается при разности потенциалов 3,5 *в*. Напряжение на трубке 50 *кв*. М. Б.

65431. **Отражательная рентгеновская радиография. Браун** (Röntgen-Reflexions-Radiographie. Braun W.), Z. angew. Phys., 1955, 7, № 11, 527—532 (нем.)

Предложен метод отражательной рентгеновской радиографии для изучения структуры поверхности двухкомпонентных сплавов тяжелого и легкого компонента. Изучена зависимость контраста получающегося изображения от длины волны рентгеновского излучения λ и порядкового числа компонент сплава. Найдены условия максим. электронного контраста (ЭК), т. е. отношения числа электронов, выбитых с поверхности одной компоненты к числу электронов из другой компоненты, для Al и Cu, Sn, W, Pb. Максим. контраст при регистрации на фотопластинках получен для толщины чувствительного слоя менее 1 μ и подложке из в-в с низкими атомными числами. Рекомендуют использовать для непосредственной регистрации ЭК тонкие сцинтилляционные кристаллы. Рассчитан возможный ЭК Cu, Sn, W, Pb по отношению к Al в зависимости от λ. Максим. ЭК получен для $\lambda \simeq 0{,}1$ А. Предложена схема прибора для определения содержания Cu в Al. Прибор состоит из 25-μ сцинтилляционного кристалла терфенила диам. 1 *мм*, двух фотоумножителей, включенных по схеме совпадений, и сцинтилляционного счетчика γ-фона рентгеновского излучения. Приведены расчетные ф-лы. Метод позволяет определять $<0{,}2\%$ Cu в Al и $<0{,}3\%$ Al в Cu с точностью более $\pm0{,}2$ вес.%. А. Л.

65432. **Точное определение постоянной решетки по методу отражения. Бехерер, Брюммер, Ифланд** (Zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach dem Rückstrahlverfahren. Becherer G., Brümmer O., Ifland R.), Exptl. Techn. Phys., 1955, 3, № 4, 145—172 (нем.)

Описаны съемочная камера и термостат. Расстояние между препаратом и пленкой в камере изменяется от 40 до 90 *мм*. Радиус пленки составляет 45 *мм*. Для предотвращения расширения линий производится предварительное прокаливание мелкодисперсного порошка Ag в вакууме при 500°. Подробно обсуждаются возможные источники ошибок и способы их устранения. Обработка результатов производится по методу графич. экстраполяции, дифференциальному методу, способом исключения расстояния препарат — пленка и с использованием в-в сравнения (каменная соль, Al). Постоянная решетки Ag, определенная описанным методом при 20°, равна 4,07724$\pm$0,00004 А (0,001%) и совпадает с данными других методов. В. Л.

65433. **Автоматический дифрактометр с монокристаллом. I. Бонд** (A single-crystal automatic diffractometer. I. Bond W. L.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 12, 741—746 (англ.)

Описан дифрактометр, позволяющий автоматически записывать интенсивность рентгеновского дифракционного отражения от монокристалла, угол поворота кристалла (ω) и угол поворота счетчика (2θ): счетчик сдвигается на 2° за время полного оборота кристалла, благодаря чему получаются всевозможные сочетания углов ω и θ. Для сокращения времени съемки используются две скорости вращения кристалла: $\sim$1 об/мин и в 100 раз замедленное. Система реле автоматически включает замедленную скорость на время съемки брэгговского отражения. Описано механич. устройство, позволяющее вычертить обратную решетку исследуемого кристалла, исходя из угла ω. Описываемый дифрактометр дает возможность промерить на Cu-излучении отражения от кристаллов с d (макс.) $<$ 22 А. Для предотвращения регистрации ложных импульсов от белого излучения в приборе установлен монохроматор. Д. Х.

65434. **Гармонический фотосумматор и его возможности. Эллер** (Le photosommateur harmonique et ses possibilités. Eller G. von), Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr., 1955, 78, № 1-3, 157—213 (франц.)

Предлагается конструкция фотографич. прибора для суммирования различных рядов Фурье, основанная на неоднородном освещении экрана — плоской поверхности — через решетку, состоящую из системы косинусоидальных непрозрачных и прозрачных фигур. Л. Т.

65435. **Вакуумный термостат для рентгенографических исследований тонкой структуры. Вейерер** (Ein Vakuum-Thermostat für Röntgenfeinstrukturkammern. Weyerer Hermann), Z. angew. Phys., 1955, 7, № 11, 536—539 (нем.)

Термостат дает возможность производить съемку в вакууме и в защитной газовой атмосфере, причем т-ра поддерживается постоянной с точностью $\pm0{,}02°$ в течение многих часов. Внутрь термостата с размерами 250×290×16 *мм* могут быть установлены различ-

ХИМ

ные рентгеновские камеры. Стенки термостата изготовлены из латуни и покрыты теплоизоляцией. Внутри стенок циркулирует подогретая вода. В качестве примера использования термостата, приведено определение постоянной решетки серебра с точностью $\pm 0{,}000016$ A при 25 и $44{,}58 \pm 0{,}02°$, откуда рассчитаны коэфф. линейного расширения Ag ($\alpha = 19{,}5_0 \cdot 10^{-6}$) и плотность ($\rho = 10{,}499$ *г/см*³), что хорошо согласуется с данными, полученными другими методами. М. Б.

65436. **Простая универсальная подставка для рентгеновских камер. Каркханавала** (A simple universal X-ray camera stand. Karkhanavala M. D.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 2, 82 (англ.)

Сконструирована подставка для установки стандартных и спец. рентгеновских камер. Подставка позволяет перемещать камеру в трех взаимно перпендикулярных направлениях и вращать ее в горизонтальной плоскости. А. Б.-З.

65437. **Центрирование препаратов в камере Дебая — Шеррера. Йирсова** (Centrování preparátů na Debye — Scherrerově komůrce. Jirsová Jiřina), Chem. průmysl, 1955, **5**, № 7, 302—303 (чеш.)

Предложен способ центрирования препаратов при съемках рентгенограмм, осуществляемый с помощью двух установочных винтов и пружины. Вместо флуоресцирующего экрана помещается лист обычной бумаги, на который падает пучок света, пропускаемый окном рентгеновского аппарата от лампочки, помещаемой между окном и рентгеновской трубкой. В. С.

65438. **Изображение на экране электронного микроскопа-проектора при наличии органических паров в экспериментальной трубке. Хёрль, Штанглер** (Feldelektronenmikroskopische Schirmbilder bei Anwesenheit organischer Dämpfe im Versuchsrohr. Hörl E., Stangler F.), Acta phys. austriaca, 1956, **10**, № 1-2, 1—7 (нем.)

Опыт осуществляется в обычной трубке микроскопа-проектора при давл. 10^{-6} *мм* рт. ст. Остаточное давление обусловлено присутствием паров вакуумной смазки, этилового спирта и бутилацетата. Изучались катоды из **W**, Ni, Mo. На экране микроскопа наблюдаются отдельные светящиеся пятна, число которых зависит от величины тока эмиссии. Большинство из этих пятен состоит из 2 или 4 симметрично расположенных частей. При увеличении времени наблюдения или накала острия катода происходит разрушение первоначальной картины и появление крупных светящихся пятен диам. 2—3 *см*. Увеличение напряжения ускоряет процесс изменения первоначальной картины. Наблюдаемые явления объясняются бомбардировкой поверхности катода положительными ионами, что приводит к перестройке кристаллич. структуры его поверхности. В. Л.

65439. **Новый прибор для микроперекристаллизации. Каннон** (A new device for micro-recrystallizations. Cannon J. H.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, **38**, № 3, 844 (англ.)

Рекристаллизатор состоит из стеклянного сосуда (С) емкостью 4,5 *мл*. Сверху к С на шлифе крепится воздушный холодильник шарикового типа, который может быть использован как ручка при манипуляциях с прибором. Для удаления содержимого после рекристаллизации С снизу имеет отверстие диам. 3 *мм*, закрытое изнутри пришлифованной стеклянной пробкой с длинной ручкой. Указанная конструкция устраняет потери р-рителя на испарение при нагреве. Ю. Т.

65440. **Проблемы измерения вакуума. Каффка** (A vákuum mérésének problémaja. Kaffka Károly), Mérés es automatika, 1955, **3**, № 10, 311—318 (венг.)

Обзор. Библ. 6 назв. Л. Р.

65441. **Микроманометр с лопаткой. Мерча** (Un micromanometru cu paletă. Mercea Victor), Bul. ştiint. Acad. R. P. Romîne. Sec. mat. şi fiz., 1955, **7**, № 4, 1115—1141 (рум.; рез. русс., франц.)

Описан микроманометр, основанный на динамич. действии струи газа на лопатку, которая может поворачиваться вокруг оси. Микроманометр позволяет измерять расход газа, начиная с 10^{-5} *г/сек*, перепад давлений порядка 2,8 *дн/см*², массы газов порядка 10^{-6} *г*, а также может быть использован в качестве нулевого прибора. Дан вывод ур-ния, устанавливающего связь между кол-вом проходящего газа и отклонением подвижной системы микроманометра. Установлено, что отклонение пропорционально квадрату измеряемой величины, а чувствительность манометра зависит от сопротивления нити подвеса закручиванию. Теоретич. выводы хорошо согласуются с результатами экспериментов. Приведен схематич. чертеж микроманометра. Л. А.

65442. **«Нулевой» метод измерения поверхностного натяжения с помощью торзионных весов. Венкатараман** (A «null» method of measuring surface tension, with a torsion balance. Venkataraman S.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 11, 522—526 (англ.)

Разработан метод определения поверхностного натяжения жидкостей, основанный на принципе уравновешивания силы, вызванной поверхностным натяжением, и архимедовой силы, действующей на стеклянную пластинку, частично погруженную в жидкость. Измерения производятся путем определения с помощью жидкостного манометра высоты уровня исследуемой жидкости, при которой полная действующая на пластинку сила равна нулю. Полученные результаты для ряда чистых жидкостей находятся в хорошем согласии с литературными данными. А. Т.

65443. **Исправленный метод, IP 71 T, для определения кинематической вязкости в единицах системы CGS.**— (Revised method, IP 71 T, for the determination of kinematic viscosity in CGS units.—), J. Inst. Petrol., 1955, **41**, № 382, 326—327 (англ.)

Описана калибровка, определение коэфф. кинетич. энергии истечения и величины времени истечения при измерении вязкости стандартным методом IP 71 T, предназначенным для измерения кинематич. вязкости светлых и темных нефтепродуктов при помощи стеклянных вискозиметров капиллярного типа в интервале т-р от —54 до +100°. В. Л.

65444. **Вискозиметрия при малых скоростях сдвига. Вискозиметр «Сквибб». Майерс, Зетлмойер** (Low shear viscometry ... The Squibb viscometer Myers Raymond R., Zettlemoyer A. C.), SPE Journal, 1955, **11**, № 7, 43—46 (англ.)

Вискозиметр для определения вязкостей чистых жидкостей и дисперсных систем при малых скоростях сдвига состоит из цилиндрич. сосуда (С) с двойными стенками, между которыми помещается изучаемая жидкость и цилиндрич. кольцо из нержавеющей стали, подвешенное к калиброванной проволоке. Изменение радиального зазора между стенками С и кольцом в пределах 0,75—5 *мм* осуществляется сменными С. С помещен в термостат. Вязкость определяется по углу закручивания калиброванной проволоки при вращении С с жидкостью. Погрешность $\sim 5\%$. Прибор испытан на системах с вязкостью 0,01—200 *пуаз* при скоростях сдвига 1—100 сек$^{-1}$. Б. С.

65445. **Замечание о работе электрического ротационного вискозиметра. Елинек** (Příspěvek k funkci elecktrického rotačního viskosimetru. Jelínek Z. K.), Chem. průmysl., 1956, **6**, № 1, 32—33 (чеш.)

Отмечается необоснованность предположения, зарегистрированного патентом США 2485424, о линейной связи между вязкостью и силой тока и приводится способ учета этой нелинейности. В. С.

XUM

65446. Необходимость унификации градуировки ареометров, употребляемых в алкоголиметрии. Спапен (L'unification indispensable en matière de graduation des aréometres utilisés en alcoométrie. Spaepen J.), Rev. métrol. prat. et légale, 1955, **33**, № 9, 411—421 (франц.)

Предлагается унифицировать алкоголиметрию на основании следующих принципов: 1) заключение международного соглашения о соотношении между объемной массой (определяемой с 5 значащими десятичными знаками) и содержанием спирта и о коэфф. расширения водно-спирт. смесей, насыщ. воздухом, 2) употребление спиртометров, градуированных в *г/мл* при 20°. В. М.

65447. Пикнометр с автоматической установкой уровня. Браун, Ланд (An automatic leveling pycnometer. Brown Shirley A., Land James E.), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 2, 72 (англ.)

При наполнении пикнометр закрывается спец. стеклянной пробкой, в которую впаян капилляр диам. ~1 *мм* и отросток для создания разрежения. При давлении на ~30 *мм* рт. ст. ниже атмосферного жидкость засасывается через капилляр в пикнометр до тех пор, пока ее уровень не закроет отверстия капилляра. Точность наполнения составляет 0,01%. И. Л.

65448. К вопросу измерения влажности газов электролитическими гигрометрами. Никольский А. П., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 12, 1485—1486

Описан способ устранения непостоянства во времени зависимости сопротивления влагочувствительного слоя (ВС) электролитич. гигрометра от влажности окружающей среды путем подбора материалов электродов, который должен быть обратимым по отношению к какому-либо виду ионов в ВС. При использовании в ВС в качестве электролита LiCl этому условию удовлетворяют электроды из AgCl, которые изготовляются путем электролитич. покрытия Ag-проволоки хлористым серебром. Ю. Т.

65449. Прямое определение молекулярного веса газов и паров при давлениях в области 10^{-2}—10^{-6} *мм* рт. ст. Кольманшпергер (Direktbestimmung von Molekular-gewichten von gasen und dämpfen im druckbereich von 10^{-2} bis 10^{-6} torr. Kollmannsperger Heinz), Z. angew. Phys., 1953, **5**, № 11, 416—421 (нем.)

Подробное описание теории метода и конструкции прибора, позволяющего измерять мол. вес в указанных пределах с точностью ±3% менее, чем за 30 сек. А. С.

65450. Защитные контейнеры для работы с радиоактивными веществами. Дьяченко М. Н., Варшавский Б. М., Вестн. рентгенол. и радиологии, 1955, № 6, 76—79

Описаны различные типы защитных контейнеров, предназначенных для хранения радиоактивных препаратов по их спецификации и активности излучения, а также дающие возможность очень быстро производить прием и выдачу радиоактивных препаратов из мест их основного хранения в перевязочные, манипуляционные и др. С. Д.

65451. Простой прибор для получения радиоактивного карбоната бария методом мокрого окисления. Дафф, Найт (A simple apparatus for handling radioactive barium carbonate obtained by wet combustion. Duff R. B., Knight A. H.), Chemistry and Industry, 1955, № 46, 1469 (англ.)

Навеску, содержащую ~5 *мг* C^{14}, обрабатывают по методу Ван Слайка — Фолча (Van Slyke — Folche), видоизмененному по Эвансу и Хастону (Evans E. A., Huston J. L., Analyt. Chem., 1952, **24**, 1482) в атмосфере N_2, свободной от CO_2. Выделенная CO_2 поглощается р-ром $Ba(OH)_2$, содержащим 2% $BaCl_2$. Осажденный на фильтре из спеченного стекла $BaC^{14}O_3$ промывают водой, свободной от CO_2, затем спиртом и высушивают реакционный сосуд в вакуумной печи. Даны чертеж и описание прибора. В. М.

65452. Механизм газового разряда в самогасящихся счетчиках с галогенами. Зонен (Gas discharge mechanism of halogen-quenched counters. Zoonen D. van), Appl. Scient. Res., 1955, **B4**, № 4, 237—248 (англ.)

65453. Воздействие радиоактивного излучения на фотоэлемент. Пасынков В. В., Ж. техн. физики, 1955, **25**, вып. 8, 1376—1385

Исследовано воздействие β-излучения на полупроводниковые фотоэлементы, вызывающее непосредственный переход ядерной энергии в электрическую. Показано, что селеновый фотоэлемент используется в 10,7 раза хуже по отношению к падающей энергии, чем в области максим. спектральной чувствительности. Комбинация фотоэлемента и радиоактивного в-ва с периодами полураспада в несколько лет позволяет изготовить маломощные источники электрич. тока, не боящиеся короткого замыкания и с большим сроком службы. Г. С.

65454. О применении сцинтилляторов в дозиметрии. Росман, Циммер (Über die Anwendung von Szintillatoren in der Dosimetrie. I. Rosman I. M., Zimmer K. G.), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 1, 46—52 (нем.)

Обзор. Библ. 59 назв. А. Л.

65455. Новые жидкие сцинтилляционные фосфоры. Арнолд (New liquid scintillation phosphors. Arnold James R.), Science, 1955, **122**, № 3180, 1139—1140 (англ.)

Показано, что если принять сцинтилляционный эффект (СЭ) 0,4%-ного р-ра 2,5-дифинилоксазола (**I**) и 0,002%-ного р-ра 1,6-дифинилгексатрена (**II**) в толуоле в атмосфере азота за 100, то СЭ р-ра из 0,4%-ного р-ра **I** и 0,01%-ного р-ра 1,4-ди-(5-фенил-2-оксазолил)-бензола (**III**) составляет 121; СЭ 0,4%-ного р-ра 7-диэтиламино-4-метилкумарина в толуоле составляет 86—100; СЭ 2-(*n*-диметиламинофенил)-бензотиазол составляет 90 и добавление в него р ра **II** или **III** не влияет на СЭ. Помещение в атмосферу азота во всех случаях приводит к повышению СЭ на 30%. Водн. р-ры указанных в-в, а также при добавке в них других органич. и неорганич. ионов не обладают СЭ. А. Б.-З.

65456. Термогравиметрия. Барсия-Гоянес (Termogravimetría. Barcía Goyanes Carlos), Inform. quím. analít., 1955, **9**, № 5, 159—174 (исп.)

Обзор. Библ. 25 назв. А. С.

65457. Адиабатический калориметр для измерения теплоты растворения. Копс, Балк, Толк (An adiabatic calorimeter for measuring heat of solution (Short communication). Coops J., Balk A. N., Tolk M. W.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 1, 75—81 (англ.)

Калориметр представляет собой сосуд Дьюара емк. 250 *мл*. Во время опыта герметически закрытый сосуд погружается в водяной термостат, т-ра которого поддерживается с точностью 0,01°. Температурные изменения в калориметре ~0,04° измеряются с помощью термистора с сопротивлением 1000 *ом* и температурным коэфф. 2,5% с точностью до $4 \cdot 10^{-5}$ град. Адиабатич. условия работы калориметра поддерживаются посредством сохранения постоянства температурного хода между калориметрами и термостатом с помощью электронного реле. Отклонения от постоянства температурного хода в начале главного периода могут быть фотографически записаны с помощью гальванометра, включенного в мостовую схему. Калибровка калориметра производится посредством пропускания через нагреватель электрич. тока известной мощности. Экспери-

ментально определенная на описываемом калориметре интегральная теплота растворения KCl в H_2O при 25° вплоть до конц-ии $2 \cdot 10^{-4}$ *M* составляет 17,24±±0,03 *кдж/моль*. И. Л.

65458. Измерение высоких температур на основе изменения вязкости в зависимости от температуры. Мерча, Рожа (Măsurarea temperaturilor înalte folosind variaţia viscozităţii cu temperatura. Mercea Victor, Rozca Maria), Comun. Acad. R. P. Române, 1955, 5, № 7, 1041—1046 (рум.; рез. русс., франц.)

Четыре капилляра при помощи соединительных трубок располагаются в плечах мостовой схемы, питаемой постоянным потоком воздуха через одну из вершин. Три стеклянных капилляра (внутренний диам. 0,4 *мм*) находятся при постоянной т-ре T_0, четвертый кварцевый капилляр (внутренний диам. 0,4 *мм*, длина 5 *см*) помещается в ту среду, т-ру которой *T* надо измерить. Последовательно с одним из капилляров присоединен кран, который позволяет добиться равновесия моста. Градуировка в области 20—900° производилась в электрич. трубчатой печи по термопаре Ni — CrNi при четырех различных расходах воздуха. При наибольшем расходе воздуха при 900° разность давлений в диагонали моста соответствует 230 *мм* столба парафинового масла. В. П.

65459. Фоторегистрирующий пирометр ПК-52. Ярембаш Е. И. Тр. 1-го совещания по термографии, Казань, 1953, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 23—27

Описана конструкция пирометра Курнакова образца 1952 г. Пирометр не требует затемненного помещения и особых амортизационных креплений, так как используются гальванометры чувствительностью 10^{-7} *а/мм/м*, имеющие амортизационные пружины. Диапазон скоростей вращения барабана от 3 мин. до 20 час. Предусмотрена возможность визуального контроля т-ры исследуемого образца. В. Л.

65460. Лабораторная техника проведения контактных реакций. Дозирование газов. Babрушка (Laboratorní technika kontaktních reakcí. Dávkování plynů. Vavruška Miroslav), Chem. průmysl, 1955, 5, № 12, 507—509 (чеш.)

Обзор. Библ. 10 назв. В. С.

65461. Приготовление фотопроводящих пленок сульфида кадмия. Нелсон (Preparation of photoconductive films of cadmium sulfide. Nelson R. C.), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 9, 774—775 (англ.)

Описано два способа очистки сульфида кадмия для приготовления из них фотопроводящих пленок. Пленки, приготовленные из очищ. сульфида, имеют малое темновое сопротивление, которое удается значительно повысить путем нагрева пленки на воздухе при 300—350°. А. Ш.

65462. Ошибки в осмометрии. Менчик (Error in osmometry. Menčík Zdeněk), J. Polymer Sci., 1955, 18, № 89, 424—427 (англ.)

Исследованы надежность и ограничения осмометрич. метода (ОМ) для определения мол. весов полимеров. Показано, что ограниченность ОМ, в основном, обусловлена несовершенством полупроницаемой мембраны. Измерения проводились в осмометрах, описанных ранее (Mencik Z., Chem. listy, 1952, 46, 407), с мембранами диам. 3 *см*, объемом 8 *мл* и капилляром диам. 0,7 *мм*. Давление измерялось катетометром с точностью до 0,05 *мм*. Измерены мол. веса фракций поливинилхлорида в тетрагидрофуране при 25° с применением различных мембран (пленки из целлофана, коллодия и геля целлюлозы). Приводится методика приготовления перечисленных пленок. Мембраны из геля целлюлозы пригодны для определения мол. весов порядка 80 000. Н. М.

65463. Новый микрокулометр. Шварц-Бергкампф, Рейхерт (Ein neues Mikrocoulometer. Schwarz-Bergkampf E., Reichert R.) Mikrochim. acta, 1955, № 5-6, 1031—1036 (нем.; рез. англ., франц.)

Небольшие кол-ва электричества определяют в микрокулометре с Pt-электродами по изменению давления (при постоянном объеме) вследствие выделения гремучего газа. В основу конструкции кулометра положен ранее описанный прибор (Jeller R., Z. angew. Chem., 1896, 9, 692). В качестве электролита использован 0,2 *M* р-р K_2SO_4. Н. П.

65464. Простой компаратор для определения pH. Верониу (Comparator simplu pentru determinarea pH-ului. Veroniu Dănilă), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1955, № 6, 30—31 (рум.)

Описан способ приготовления ряда буферных р-ров на основе лимонной к-ты и Na_2HPO_4 для получения эталонов для калориметрич. определения pH в пределах 6,2—8,0. В качестве индикатора использовался метанитрофенол и бромфеноловый синий. Приведена схема компаратора и описана техника определения. Я. М.

65465. Простой электронный титровальный индикатор и производственный pH-метр. Секерка (Jednoduchý elektronkový titrační indikátor a provozní pH-metr. Sekerka Bedřich), Chem. průmysl, 1955, 5, № 7, 300—301 (чеш.)

Описанный прибор, служащий индикатором при потенциометрич. титровании и пригодный для измерения pH, питается от сети переменного тока через феррорезонансный стабилизатор и однополупериодный выпрямитель с селеновым столбиком. Прибор состоит из электронного потенциометра на лампе EL3. Входное сопротивление прибора 200 *Мом*. А. С.

65466. Восстановление и перекалибровка стеклянных электродов. Левин (The reconditioning and recalibration of galss electrodes. Lewin S.), Lab. Practice, 1955, 4, № 11, 441—443 (англ.)

Описаны хим. методы восстановления стеклянных электродов, начавших проявлять нестабильность. Описаны методы перекалибровки электродов, показавших линейное отклонение от функции водородного электрода. А. А.

65467. Стеклянный оловянно-натриевый электрод сравнения для расплавленных солей. Делимарский Ю. К., Колотий А. А., Завод. лаборатория, 1956, № 1, 25—28

Предложен новый высокотемпературный стеклянный оловянно-натриевый электрод (СОНЭ) сравнения и доказана его обратимость. СОНЭ можно применять, когда в расплаве присутствуют ионы Na (при содержании соли Na от 10^{-4} мол.% и выше). Этот электрод удовлетворяет требованиям, предъявляемым к нулевому электроду сравнения, так как Na^+ в расплаве не сольватируется, почти не поляризуется и не образует комплексных ионов. Техника изготовления СОНЭ: трубку из пирекса, раздутую на одном конце до толстостенного шарика и заполненную сухим очищ. азотом, наполняют сплавом Sn и Na. Затем в трубку вставляют толстую Mo-проволоку и запаивают отверстие. Для каждого опыта необходим новый электрод, так как при застывании сплава Sn-Na стекло шарика растрескивается. С помощью СОНЭ были измерены электродные потенциалы серебра, установлен ряд напряжения металлов и изучены концентрационные цепи без переноса. Л. В.

65468. Три новых типа полярографов чехословацкого производства. Хань Цзу-кан (捷克的三種新型極譜儀. 韓組康), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 1, 8—11 (кит.)

65469. Непрерывно действующие полярографические анализаторы. III. Поверхность ртути, омываемая током газа, в качестве индикаторного электрода. Новак (Dlouhodobé polarografické analysátory. III. Stálá hladina rtuti omývana proudem, plynu jako indikační elektroda. Novák Jiří V. A.), Chem. listy, 1955, **49**, № 10, 1476—1483 (чеш.)

Для непрерывного полярографич. определения небольших конц-ий в-в в качестве индикаторного электрода (ИЭ) использована поверхность ртути, над которой электролит во время измерения перемешивается пропусканием газа. Ток, в 20—100 раз больший чем при измерениях с капельным электродом, пропорционален величине поверхности электрода (0,2—3 *см*²) и конц-ии деполяризатора и зависит от скорости перемешивания электролита. Метод пригоден для определения как газовых компонент, напр. O_2 (если в р-р вводить исследуемый газ), так и восстанавливающихся в-в в р-ре (напр., ионы металлов). Температурный коэфф. тока ИЭ $\Delta I/\Delta t = 1{,}1 \pm 0{,}2\%$ град$^{-1}$. Кратко описаны приложения ИЭ для определения O_2 в технич. газах и для определения Hg в сточных водах. Часть II, РЖХим, 1956, 39197. Н. Т.

65470. Измерение диэлектрической постоянной порошков, обладающих адсорбционной способностью. Эме (Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten von Pulvern mit Adsorptionsvermögen. Oehme F.), Z. Naturforsch., 1955, **10в**, № 12, 725—727 (нем.)

Показано, что измерение диэлектрической постоянной (ДП) декстрина иммерсионным методом в иммерсионных смесях: C_6H_6-нитробензол, C_6H_6-ацетон, C_6H_6-метанол, дает убывающие значения ДП с уменьшением полярности прибавляемого компонента. На примере всех исследованных в-в показано, что метод порошков дает правильные значения ДП для величин заполнений объема, не меньших 0,1. Сравнение результатов измерения ДП для декстрина, крахмала, целлюлозы, сахарозы и лактозы иммерсионным методом с использованием данных иммерсионных смесей со значениями ДП, полученными по методу порошков, показывает, что ДП, полученные при использовании иммерсионной смеси C_6H_6-метанол и методом порошков, хорошо согласуются между собой, что указывает на малое влияние адсорбционных явлений в этом случае. И. Л.

65471. Определение дисперсности жидких аэрозолей. Амелин А. Г., Беляков М. И., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 12, 1463—1466

Приведено описание двух ловушек для отбора пробы аэрозоля в полевых условиях: одна — для скорости облака аэрозоля ≤1—2 *м/сек*, другая — для бо́льших скоростей. Конструкции ловушек обеспечивают, по мнению авторов, сохранение структуры облака при отборе пробы. На дне ловушки находятся предметные стекла, покрытые спец. составом. Осевшие на этих стеклах капли подсчитываются и измеряются в микроскопе. Из приведенных примеров следует, что при определении среднего диаметра капель в двух параллельных опытах ошибка не превышает 2—5%. И. Г.

65472. Усовершенствованный прибор для количественной абсорбции газов жидкостями. Голдинг, Эллис (An improved apparatus for the quantitative, absorption of gases in liquids. Golding W. E., Ellis A. W.), Chemistry and Industry, 1955, № 44, 1401—1402 (англ.)

Описан прибор для проведения колич. абсорбции небольших конц-ий газов в динамич. условиях при скорости потока до 5 *л/мин*. Поток газа при входе в прибор увлекает некоторое кол-во жидкого абсорбента и разбрызгивает его по поверхности стеклянных шариков, находящихся в абсорбере, благодаря чему газ приводится в тесный контакт с большой поверхностью абсорбента. И. Л.

65473. Прибор для непрерывного хроматографического разделения. Свенссон, Агрелль, Делен, Хагдаль (An apparatus for continuous chromatographic separation. Svensson Harry, Agrell Carl-Emil, Dehlén Sven-Olov, Hagdahl Lennart), Science Tools, 1955, **2**, № 2, 17—21 (англ.)

Принцип непрерывного разделения жидких смесей, применимый для адсорбционной, ионообменной и распределительной хроматографии, состоит в том, что адсорбент помещается в кольцеобразное пространство между двумя концентрич. цилиндрами; разделяемая смесь и проявитель по каплям подаются сверху на адсорбент. При медленном вращении адсорбционной колонны компоненты движутся в слое сорбента по различным спиралям. Жидкость выходит через отверстие в дне цилиндра поочередно в один из неподвижных приемных сосудов, расположенных по окружности. В другом варианте сорбент помещается в ряд одинаковых вертикальных трубок, расположенных по окружности; смесь через спец. распределительное устройство попадает поочередно в одну из трубок; вращаются все трубки вместе. Разработаны методы, обеспечивающие постоянство скорости подачи жидкости, равномерное заполнение колонн адсорбентом и контроль правильности работы колонны. Б. А.

65474. Простая камера для хроматографии на бумаге. Уэрт (Simple chamber for paper chromatography. Wirth Carlos M. P.), Chemist-Analyst, 1955, **44**, № 4, 111 (англ.)

В качестве камеры с насыщ. парами р-рителя рекомендуется использовать обычную 8-*л* реактивную банку. Бумажные полосы подвешиваются к крышке или непосредственно, или укрепляются к подвешенной чашке Петри (при использовании нисходящего потока). В. А.

65475. 4π-счетчик β-частиц для обработки хроматограмм на бумаге. Гаррисон, Уинтерингем (4π-beta counter for scanning paper chromatograms. Harrison A., Winteringham F. P. W.), Nucleonics, 1955, **13**, № 3, 64, 66—68 (англ.)

Счетчик состоит из двух полуцилиндрических Cu-катодов и двух W-анодов. Хроматограмма может продвигаться внутри счетчика между анодами. После заправки хроматограммы счетчик наполняется газом и вносится внутрь свинцового домика. Для самогашения в счетный газ добавляют пары этанола. Импульсы каждого счетчика раздельно усиливаются, проходят амплитудные дискриминаторы и задерживающие устройства и подаются в каналсмесителя, который отбирает совпадающие импульсы. Регистраторы дают счет верхнего и нижнего счетчика и счет совпадающих импульсов. Счетчик использовался для изучения смеси, меченной C^{14}, и для определения изотопных отношений. Определялось β-излучение смеси Cl^{36} и C^{14}, для чего верхняя сторона хроматограммы закрывалась слюдой толщиной 28 *мг/см*², и при этом верхний счетчик считал только 60% β-частиц Cl^{36}, а нижний счетчик считал все β-частицы от Cl^{36} и C^{14}. Л. М.

65476. Электромагнитное устройство для сокращения времени установления равновесия при хроматографии на бумаге. Хед, Канауэй (An electromagnetic device for shortening the equilibration period in paper chromatography. Head M. J., Canaway R. J.), Chemistry and Industry, 1955, № 46, 1472—1473 (англ.)

Путем перемешивания воздуха в замкнутом пространстве можно сократить срок достижения равновесия хроматографич. бумаги с атмосферой, насыщ. парами р-рителя, с 24 до 2 час. Для такого перемешивания

концам подвешенных бумажных полосок прикрепляют стальные крючки, благодаря которым полоски приводятся в маятникообразные колебания с помощью электромагнита. Описано устройство, обслуживающее одновременно 8 хроматографич. камер. В. А.

65477. **Сравнительный фотометр для измерения света, рассеянного аэрозолями и газами, с использованием последних в качестве светорассеивающих стандартов. Гаккер, Питерсон** (A comparison photometer to measure light scattering of aerosols and gases, using the latter as light-scattering standards. Gucker Frank T., Jr, Peterson Axel H.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 1, 12—23 (англ.)

Часть света от источника при помощи двух конденсорных линз фокусируется на диафрагму, помещенную внутри аэрозольной камеры. Центр второй конденсорной линзы закрыт диском из черной бумаги, который закрывает от прямого света линзу, собирающую рассеянный аэрозолями свет и фокусирующую этот свет на фотоумножитель. Другая часть света от источника, ослабленная в нужном отношении фильтрами, падает в то же место на фотоумножитель. Спец. автоматич. затвор перекрывает попеременно оба пучка света. Описана электронная часть прибора, уменьшающая ошибки, связанные с нестабильностью фотоумножителя и источника света. Нижний предел измерений составляет 1,5% от рассеяния воздухом. Это соответствует рассеянию света диоктилфталатом с конц-ией $3 \cdot 10^{-11}$ *г/л* при среднем диаметре частиц 0,3 μ. Прибор чувствителен к рассеянию света газами, поэтому последние могут быть использованы в качестве рассеивающих стандартов. В качестве стандартов, относительно которых можно измерять рассеяние света другими в-вами, предложены He или воздух с CO_2. Описанный способ может быть использован также для анализа газов. Н. К.

65478. **Центробежный пылемер. Тубяш** (Pyłomierz wirówkowy. (Doniesinie tymczasowe). Tubiasz S.), Med. pracy, 1955, **6**, № 3, 201—204 (польск.)

Пылемер состоит из полого металлич. цилиндра (Ц) радиусом 7 *см* с плотно закрывающейся крышкой. В боковых стенках сделаны два отверстия (диам. 15 *мм*), закрытых стеклами, смоченными глицерином. Проба воздуха набирается в Ц (стекла закрыты изнутри заслонками), крышка закрывается, заслонки открываются и Ц укрепляется на центрифуге. Частицы пыли, осевшие на стеклах после 5—15 мин. вращения, подсчитываются под микроскопом. При расчетах предполагается, что вся пыль из объема Ц оседает на его внутренней боковой поверхности. И. С.

65479. **Прибор для определения растворимых сульфидов и железа в речной воде. Уитленд, Лауден** (Apparatus for determination of dissolved sulphide and iron in river waters. Wheatland A. B., Lowden G. F.), Chemistry and Industry, 1955, № 46, 1469—1470 (англ.)

Исследуемая вода заливается в 220-*мл* бутыль (Б), соединенную с 200-*мл* фильтровальной воронкой, установленной на колбе Бюхнера (К) с 50 *мл* 2 н. HCl, боковой отвод которой через адсорбер соединен с отсасывающим насосом. Для устранения потерь H_2S фильтрация H_2O, засасываемой в воронку из Б, производится в атмосфере чистого N_2, который поступает в Б под давлением 50 *мм* вод. ст. Кол-во H_2S, образующейся в К при действии HCl на фильтрат и поглощаемого в адсорбере с помощью ацетата цинка, определяется калориметрич. или иодометрич. методами. Для полного выделения H_2S из фильтрата через него в течение часа барботирует N_2, поступающий из Б через трубку, опущенную до дна К. Ю. Т.

65480. **Простой прибор для объемного анализа без визуальных индикаторов. Газометрическое титрование. X. Цериметрия, хлорометрия, определение нитратов, нитритов, гидроокисей и карбонатов. XI. Бихроматометрия. Готлиб** (Simple instrument for titrimetry without visual indicators. Gasometric titrations. X. Cerimetry, chlorometry, nitrate, nitrite, hydroxide and carbonate determination. XI. Dichromatometry. Gottlieb Otto Richard), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 6, 531—542; 1956, **14**, № 1, 24—27 (англ.; рез. нем., франц.)

X. В основу метода положен принцип наблюдения изменения давления в закрытой системе над титруемым р-ром. Конечную точку титрования находят графически. Прибор состоит из 50-*мл* колбы, герметично соединенной с бюреткой и манометром. При титровании строится график давления в системе как функции кол-ва израсходованного титра. График получается, как правило, в виде двух прямых (для его построения достаточно 6 точек), пересечение которых дает конечную точку титрования. Точность результатов сравнима с точностью обычных методов. Продолжительность одного газометрич. титрования ~10 мин.

XI. Применение вышеописанного метода и прибора возможно и в том случае, когда определяемые ионы не образуют газа с титрующим реактивом. Для этой цели прибавляется еще одно в-во, которое с титрующим реактивом освобождает газ. Конечную точку этой главной р-ции определяют по кривой титрования вещества-индикатора. Метод применим для титрования Fe^{2+} и Sn^{2+} посредством $K_2Cr_2O_7$ по 0,1 *M* р-ру сульфата гидразина. Часть IX см. РЖХим, 1956, 47226. В. М.

65481. **Высокочастотная аппаратура для титрования. Клейтон, Хейзел, Мак-Набб, Шнейбл** (A high — frequency titration apparatus. Clayton J. C., Hazel J. F., McNabb W. M., Schnable G. L.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 5, 487—493 (англ.; рез. нем., франц.)

Описывается ВЧ-титрометр, основанный на изменении эффективной емкости или эффективной проводимости титруемого р-ра. Генератор с кварцевой стабилизацией собран на лампе 6V6. Индикатором сеточного смещения 6V6 служит лампа типа 6E5. Предложен новый метод термостатирования р-ров, основанный на применении самих измерительных электродов в качестве регуляторов т-ры (один из электродов полый и через него циркулирует термостатирующая вода). Л. У.

65482. **Электронный полуавтоматический титрометр. Денисов С. Г.**, Завод. лаборатория, 1956, № 1, 106—110

Описывается электронный полуавтоматич. титрометр типа ЭТ-1, основанный на принципе потенциометрич. титрования. Испытуемый р-р заливается в стакан с электродами, э. д. с. которых измеряется электронным милливольтметром. Стандартный р-р поступает в виде капель в стакан из автоматич. бюретки и перемешивается электромешалкой. Скорость поступления стандартного р-ра может регулироваться и зависит от числа замыканий катушки электромагнитного клапана, производимых синхронным двигателем. Кол-во введенного стандартного р-ра регистрируется с помощью спец. следящего контакта и сельсинной передачи на дисковой диаграмме записывающего прибора. По окончании титрования бюретка автоматически наполняется из резервуара стандартным р-ром до определенного уровня. Процесс титрования длится в среднем несколько минут, подготовка к следующему титрованию — не более 1 мин. Воспроизводимость результатов ±1% при титровании водн. р-ров и ±2% при титровании спирт. вытяжек нефтей. Приведена принципиальная схема электронного полуавтоматич. титрометра. Л. А.

65483. **Упрощенный индикатор конечной точки титрования с «магическим глазом». Мак-Коли,**

Грешам (Simplified operating dead-stop magic-eye end-point indicator. McCauley C. A., Gresham W. J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1847—1848 (англ.)

Индикатор для определения конечной точки титрования выполнен на основе электронной схемы, предложенной ранее (Kieselbach R., Analyt. Chem., 1949, **21**, 1578), но сопротивление плавной настройки заменено ступенчатым переключателем, а односекторный «магический глаз» (электроннолучевой индикатор) — двухсекторным с увеличенной яркостью. Эти усовершенствования сделали ненужной перестройку прибора при переходе на другой р-ритель и позволили производить работу при нормальном освещении. Прибор предназначен для титрования в р-рах спирта, спирта-бензола, спирта-толуола, спирта-уксусной к-ты, но легко может быть приспособлен для других р-рителей. Л. А.

65484. **Поплавковый метод определения содержания малых количеств тяжелой воды. Спапен** (De meting van lage gehalten aan zwaar water volgens de metode van de vlotter. Spaepen J.), Techn.-wet. tijdschr., 1956, **25**, № 1, 2—14 (флам.; рез. англ., франц., нем.)

65485. **Видоизмененный распылитель типа Бекмана в пламенном фотометре Перкина — Эльмера. Мюллер** (Modified Beckman-type atomizer in the Perkin — Elemer flame photometer. Mueller Roland T.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1848 (англ.)

Предложены следующие изменения в распылителе Бекмана без уменьшения точности и чувствительности анализа: 1) длина вводного капилляра увеличена до 20 *мм*, 2) выводное отверстие сужено в два раза. Получена скорость распыления 2,5 *мл/мин* при давлении воздуха ~0,6 *ат*. Распылитель устанавливается на резиновых прокладках; исследуемая жидкость берется из мензурки объемом 5 *мл*. Распылитель использовался для определения Na, K и Ca в растительных в-вах, для исследования почвенных экстрактов и воды. Приведены размеры и рисунок распылителя. А. Б.-З.

65486. **К вопросу о принципе действия альфа-ионизационных газоанализаторов. Штейнбок Н. И.,** Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 1, 175—180

На основании проведенных эксперим. и теоретич. исследований дается обоснование принципа действия α-ионизационных газоанализаторов. Автор делает вывод, что применение таких газоанализаторов целесообразно в лабор., промышленной и санитарно-технич. практике для измерения малых содержаний примесей паров и дымов в воздухе в конц-иях порядка десятых, сотых и даже тысячных процента. А. С.

65487. **Поляризационный микроскоп в органической химии и биологии. Виккерс** (The polarizing microscope in organic chemistry and biology. Vickers A. E. J.), Research, 1956, **9**, № 2, 67—78 (англ.)

Обзор. Библ. 26 назв. А. С.

65488. **Получение медленного равномерного потока сероводорода. Гаррис, Тейлор** (The production of a slow and steady flow of hydrogen sulphide. Harris A. L., Taylor R. A. Acton), Chemistry and Industry, 1955, № 46, 1471—1472 (англ.)

Описан несложный прибор для получения H_2S (р-ция между Na_2S и медленно поступающей HCl), в котором имеется спец. приспособление, прекращающее подачу HCl при повышении давления H_2S выше установленной нормы. Ю. Т.

65489. **Лабораторная установка для получения обессоленной воды. Лосев И. П., Тевлина А. С.** В сб.: Теория и практика применения ионообм. материалов. М., АН СССР, 1955, 156—159

Установка работает на принципе фильтрации через высокоактивные сорбенты. Вода последовательно проходит через две стеклянные колонки (диам. 45, высота 600 *мм*), на перфорированное дно которых после засыпки битого стекла (7—10 *см*) и слоя стеклянной ваты (3—5 *см*) загружают: в первую — катионит (К), во вторую — анионит (А). В качестве К рекомендуется употреблять сорбенты марок СБС, СБСР, МСФ или СДВ-3, в качестве А — сорбенты ММГ или Н-О. После полного насыщения сорбентов К восстанавливают обработкой р-ром к-ты, А — р-ром карбоната или бикарбоната натрия. Смоляные фильтры работают без смены в течение 5—6 лет. Скорость фильтрации 25 *л/час*, длительность одного цикла 6,5 часа, длительность регенерации сорбентов 50 мин., вес сухого остатка очищ. воды 0,1 *мг/л*, кол-во ионов железа 0,0%, электропроводность $9{,}8 \cdot 10^6$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. pH 6,7. Описанный прибор может быть выполнен из листового винипласта, что придает ему высокую прочность. Ю. З.

65490. **Лабораторное стеклянное оборудование (Новые конструкции). Джукс** (Laboratory glass apparatus. Recent developments in design. Jukes Roger N.), Chem. Trade J. and Chem. Engr, 1955, **136**, № 3534, 466, 468 (англ.)

Кратко описано боросиликатное стеклянное оборудование, выпускаемое фирмой «Quickfit»: различные взаимозаменяемые шлифы (конич., сферич. и плоские), циклон-испарители, подогреваемые паром, экстракторы, стандартные части перегонных колонок Дифтона, Вигрекса, различные типы насадочных колонок, 25-*мл* колбы для полумикроработ и колбы емк. 10—20 *л*. М. В.

65491. **Бюретки. Мартин** (Büretten. Martin Dieter), Chem. Labor. und Betrieb, 1956, **7**, № 1, 9—16 (нем.)

Обзор. Л. У.

65492. **Делительная воронка, пригодная для нагревания и охлаждения. Кода** (加熱冷却のできる分液漏斗. 甲田善生), 化學の領域, Кагаку-но рёйки, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 2, 150—151 (япон.)

Резервуар воронки имеет форму капли. Вводы в него (отросток с краном на узкой части сосуда и отверстие с пробкой для наполнения) расположены под углом ~120°, что позволяет большую часть резервуара погружать в жидкостную баню, оставляя вводы выше уровня жидкости последней. А. С.

65493. **О приборах и лабораторной посуде для микро- и полумикроанализа. Алимарин И. П., Тарасевич Н. И.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 368

Предложения об организации массового промышленного выпуска новой аппаратуры и приборов. И. Л.

65494. **Кольцевая упругая подставка для полумикроработ. Мак-Нивен** (A flexible ring stand for semi-micro work. McNiven Neal L.), Chemist. Analyst, 1955, 44, № 3, 32 (англ.)

Конец стеклянного стержня диам. 6 *мм* оттянут до диам. 3 *мм* и изогнут в виде кольца с радиусом 10 *мм*. Стержень с помощью надетой на него резиновой трубки крепится на кронштейне. Кольцо используется в качестве держателя для микроворонки. Ю. Т.

65495. **Подставка большой емкости для использованных пипеток. Болл, Стротер** (Large capacity rest for used pipettes. Ball R. H., Strauther J. D.), Chemist Analyst, 1955, **44**, № 3, 82 (англ.)

Подставка изготовлена из 4 металлич. прутков диам. ~5 *мм*, образующих прямоугольник; концы прутков отогнуты вверх и сварены там в 4 углах. Емкость подставки ~350 пипеток на 1 *мл*. Ю. Т.

65496. **Горячая экстракция с применением адсорбента, охлажденного до низкой температуры. Хечко** (Heißextraktion mit Hilfe tiefgekühlter Adsorptionsmittel. Heczko Th.), Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1955, **100**, № 7-8, 245—247 (нем.)

ХИМ

Описанный прибор отличается от применявшихся ранее тем, что высокий вакуум создается путем подключения сосуда с активированным углем, охлажденным жидким кислородом, и выделенные из пробы газы адсорбируются в U-образной трубке также активированным углем, охлаждаемым жидким кислородом; затем газы выделяются из угля путем помещения трубки с углем в горячую воду, переводятся насосом Теплера в бюретку и далее в анализатор для определения CO, H_2 и других газов. Прибор не имеет шлифов. Время выделения газа из пробы металла — $^1/_2$ часа. Приведены примеры определения кислорода в жести и стали. Б. А.

65497. **Лабораторная техника контактных реакций. Дозирование жидкостей. Babpyшкa** (Laboratorní technika kontaktních reakcí. Dávkování kapalin. Vavruška Miroslav), Chem. průmysl, 1955, 5, № 5, 201—204 (чеш.)

Обзор. Библ. 15 назв. В. С.

65498. **Дистанционное измерение небольших перемещений в среде, подвергающейся повышенному гидростатическому давлению. Гальперин, Сорель, Лекок, Водар** (Repérage à distance de petits déplacements dans un milieu soumis à une pression hydrostatique élevée. Galperin B., Saurel J., Lecocq A., Vodar B.), J. phys. et radium, 1955, 16, № 6, 492—493 (франц.)

Описан метод измерения уровня ртути в неметаллич. капилляре, расположенном в сосуде, работающем под давлением. Между ртутью и металлич. оболочкой нижней части капилляра накладывается переменное напряжение (3 *в*, 455 *кгц*) от отдельного генератора. Рабочая часть капилляра окружена вторым электродом, образующим со столбом ртути конденсатор. Этот конденсатор соединен с электронным усилителем и микроамперметром. Изменение уровня ртути в капилляре изменяет емкость конденсатора, а следовательно и переменное напряжение, поступающее на вход усилителя. В. М.

65499. **Лабораторный сатуратор для получения парогазовых смесей. Рождественский В. П., Еньков Ю. В.,** Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1955, 42, 113—119

Описана конструкция лабор. сатуратора, в котором насыщение газа водяным паром производится без барботирования. Подогретый в термостате газ пропускается над поверхностью воды в испарителе, нагретой до определенной т-ры, насыщается паром и отделяется от капель воды в сепараторе. Эксперим. результаты показывают, что изменение скорости газа от 5 до 40 *л/час* практически не влияет на полноту насыщения, а максим. отклонение кол-ва пара от теоретически рассчитанного колеблется от —6,4 до +5,3%. Исследована зависимость соотношения пар — газ от т-ры в интервале 81,5—94,0°. Приводится калибровочная кривая для практич. использования сатуратора. И. Л.

65500. **Микромешалка — сепаратор лабораторного типа для непрерывной экстракции растворителя по принципу противотока. Уолл** (A micro — mixer — settler for laboratory continuous countercurrent solvent extraction. Wall G. P.), Repts Atomic Energy Res. Establ., 1955, № CE/R 1730, 8 p. ill. (англ.)

Описана аппаратура для экстракции жидкости жидкостью по принципу противотока. Достигнута 100%-ная эффективность каждой ступени. Имеются ступени двух типов объема в 12 и 30 *мл*. Отдельные ступени могут быть объединены в агрегаты, а последние — в серии. В. М.

65501. **Чувствительный маностат. Томпа** (A sensitive manostat. Tompa H.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 2, 82—83 (англ.)

Описан маностат, позволяющий регулировать давление с точностью 0,05 *мм* рт. ст. при давлении в пределах 0—760 *мм* рт. ст. Конструкция содержит ртутные затворы со стеклянными пористыми дисками. При применении маностата для поддержания постоянства давления пара над кипящей жидкостью удалось регулировать т-ру с точностью 0,01°. В. В.

65502. **Высоковакуумный микроэксикатор и нагревательный блок для высушивания гигроскопических веществ. Визенбергер** (Ein Hochvakuum-Mikroexsikkator und ein Heizblock sur Trocknung hygroskopischer Substanzen. Wiesenberger E.), Mikrochim. acta, 1955, № 5-6, 962—968 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан простой высоковакуумный микроэксикатор, имеющий форму пистолета и снабженный насадкой, в который помещается высушиваемый образец. Конструкция насадки позволяет устойчиво устанавливать образец и производить открывание и закрывание сосуда для взвешивания образца без соприкосновения его с воздухом. Приводится описание нагревательного блока, с помощью которого можно одновременно нагревать 10 микроэксикаторов и производить ряд микроаналитич. и препаративных работ. Т-ра блока регулируется с помощью контактного термометра и реле. И. Л.

65503. **Баня постоянной температуры для реакций. Асдин, Асдин** (Constant temperature bath for reactions. Usdin Earl, Usdin Vera), Chemist-Analyst, 1955, 44, № 4, 108—109 (англ.)

Лабораторный стакан закрывается резиновой пленкой, имеющей отверстия для реакционного сосуда и холодильника. Пленка плотно прижимается к стеклянным частям резиновыми кольцами. Кипячением в стакане соответствующей жидкости поддерживается постоянная т-ра. Авторы предлагают использовать ацетон, метилацетат, метанол, этанол, изопропанол, воду, изобутанол и *н*-бутанол, которые в течение достаточно длительного времени не действуют на резину. И. Л.

65504. **Аппарат для перегонки с паром и с азотом. Ивао** （再び窒素蒸溜装置について．岩尾裕之），榮養學雜誌, Эйёгаку дзасси, Japan J. Nutrition, 1955, 13, № 1,26 (япон.; рез. англ.)

65505. **Новая колба клайзеновского типа для фракционной перегонки. Вогель** (A new flask of the claisen type for fractional distillation. Vogel A. I.), Research, 1956, 9, № 1, S3—S4 (англ.)

Описана простая модификация колбы Клайзена для фракционной перегонки при нормальном или пониженном давлении. Конструкция позволяет использовать колонку любого желаемого диаметра. Колонка может нагреваться ленточным электронагревателем. К достоинствам конструкции относится жесткость и малые потери органич. паров. Л. У.

65506. **Простая аппаратура для лабораторного вымораживания. Вацке** (Eine einfache Apparatur zur labormaßigen Gefriertrocknung. Watzke E.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 4, 83 (нем.)

Приспособлен вакуумный эксикатор для обезвоживания в-в при низких т-рах. Понижение т-ры до —15° достигается за счет теплоты испарения воды обезвоживаемого в-ва, поглощаемой непрерывно обновляющимся слоем H_2SO_4. В эксикаторе диам. 25 *см* за 10 час. удаляется 100 *мл* воды. Эксикатор предварительно эвакуируется до 5 *мм* рт. ст. А. Л.

65507. **Шаровая мельница с двумя осями вращения. Клаус** (Kreiselkugelmühle. Claus B.), Z. angew Phys., 1955, 7, № 12, 557—559 (нем.)

Ось барабана мельницы укреплена горизонтально в вилке и снабжена на конце зубчатым колесом или фрикционом. При вращении вилки барабан получает

XUM

вращение перпендикулярно своей оси, а зубчатое колесо или фрикцион, обкатываясь по неподвижному зубчатому венцу или фрикциону, вращают барабан вокруг его оси. При таком вращении барабана движение шаров подобно движению молекул газа, и при 2000 шарах диам. 5 *мм* в барабане объемом 1 *л* и скорости вращения 6000 об/мин число ударов шаров составляет $\sim 6 \cdot 10^6$ ударов в 1 сек. Мельница обеспечивает высокую тонкость и равномерность помола и может быть применена как для сухого, так и для мокрого помола и диспергирования. А. Л.

65508. **Плавка и спекание металлов в вакууме.** Малколм (Melting and sintering of metals in vacuo. Malcolm E. D.), J. Scient. Instrum., 1953, suppl. № 1, 63—66 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв. В. М.

65509. **Простое приспособление, преобразующее самописец в устройство, контролирующее заданную программу. Брандт, Браун** (Simple device for converting an automatic recorder into a flexible program controller. Brandt F. A., Brown Floyd), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 11, 1077 (англ.)

На ленту самописца (СП) наносится в виде электропроводной линии график требуемого изменения т-ры печи. СП соединяется с печью обычным методом с помощью термопары, а его перо заменяется парой следящих контактов. При отклонении т-ры печи от заданного графика контакты СП сдвигаются относительно заданного графика и между ними и кривой нарушается электрич. контакт. Это приводит в действие реле, изменяющее режим работы печи до тех пор, пока контакты снова не возвратятся на программную кривую. Отмечается возможность использования такого приспособления для регулирования освещенности или уровня жидкости по предварительно задаваемому графику изменения. В. Л.

65510. **Тонкая трубка из пластика для работ с ртутью. Рейнер, Халибертон** (Small-bore plastic tubing for handling mercury. Rayner A. C., Haliburton W.), Chemist Analyst, 1955, 44, № 3, 80 (англ.)

Трубка из полиэтилена внешним диам. 1,2 *мм* и внутр. диам. 0,56 *мм*, одетая на оттянутый конец заполненной Hg делительной воронки, используемая как зонд, позволяет заливать Hg в труднодоступные места аппаратуры. Ю. Т.

65511. **О применении гидрида титана в технике эксперимента. Троусил** (O použití hydridu titanu v experimentální technice. Trousil Zdeněk), Českosl. časop. fys., 1955, 5, № 6, 699—704 (чеш.)

Описаны методы применения обратимого процесса выделения и связывания водорода частично разложенным гидридом титана для регулирования мощности и теплопередачи. А. С.

65512 К. **Радиометрия. Баранов В. И.,** М., АН СССР, 1955, 328 стр., илл. 20 р. 20 к.

65513 К. **Исследование температурной зависимости индукционных счетчиков. Чаппу** (Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Induktionszähler. Diss. Tschappu Fred. Zürich, Juris — Verl., 1954, 131 S., ill.) (нем.)

65514 К. **Полярографическая техника. Мейтс** (Polarographic techniques. Meites Louis. New York — London, Interscience, 1955, XIII, 317 p., ill., 48 sh.) (англ.)

65515 К. **Разработка аппаратуры для разделения смесей двух жидких фаз. Леман** (Entwicklung einer Apparatur zur Gemischzerlegung mit zwei flüssigen Phasen. Gekürzte Fassg,— Diss. Lehmann Walter. Fraubrunnen, Glauser, 1954, 8 S.) (нем.)

65516 К. **Элементы вакуумной техники. Кёниг** (A kinetikus vákuumtechnika elemei. König Aladár. Budapest, 1955, 35 l.) (венг.)

65517 К. **Производство стеклянных лабораторных приборов. Веселовский С. Ф.** (Výroba skleněných laboratorních přístrojů. Veselovskij S. F. Ž ruš. Praha, SNTL, 1955, 250, [2] str., il., 19, 50 Kčs) (чеш.)

65518 К. **Лабораторные приборы для измерения расхода жидкостей и газов. Изд. 2-е, испр. и доп. Лоскутов В. И.** М., Машгиз, 1955, 256 стр., илл., 8 р. 75 к.

65519 Д. **Бета-спектрометр с двойным отклонением. Ефимов Ю. Е.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Физ.-техн. ин-т АН СССР, Л., 1955

65520 Д. **Некоторые физические свойства спая металла с вакуумно-плотной керамикой. Якубеня М. П.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Томский ун-т, Томск, 1955

65521 П. **Метод дозиметрии γ- и рентгеновского излучений. Таплин, Дуглас** (Gamma and X—ray dosimetric method. Taplin George V., Douglas Clayton H.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2682510, 29.06.54

Дозиметрическая система γ- и рентгеновского излучений состоит из двухфазной смеси жидкостей и расположена внутри герметично закрытого контейнера из материала, не реагирующего со смесью. Одна фаза образована хлороформом, а другая водн. р-ром индикатора. Индикатором служит одно из в-в: бромтимоловый синий, хлорфеноловый красный или бромкрезоловый пурпурный. Водн. р-р имеет pH 6,6—7,2 и содержит 0,9—12 *мг/см³* индикатора. Отношение объемов хлороформной и водной фаз находится в диапазоне 5 : 1 — 15 : 1. А. Л.

65522 П. **Спектрохимический анализатор** (Spectrochemical analyser) [Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization]. Австрал. пат. 163586, 7.07.55

Прибор для спектрохим. определения конц-ии элементов или изотопов элементов. Пучок излучения, спектр которого содержит линию атомного спектра, характерную для определяемого компонента, пропускается через в-во, находящееся в состоянии атомного пара. Прошедшее излучение воспринимается чувствительным элементом, причем действие собственного излучения пара исключается либо учетом его при измерении, либо путем компенсации. Л. А.

65523 П. **Ультрафиолетовый светофильтр** (Ultraviolettfilter) [Physikalisches Untersuchungslaboratorium GmbH.]. Швейц. пат. 300976, 1.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 28, 6669 (нем.)]

На подложке, напр., из стекла, находится слой толщиной 1 μ, свободный от связывающих в-в и р-рителей. Слой состоит из SiO, TiO, TiO_2 или TiO_3 или молибденовой сини, нанесенных вакуумным испарением, катодным или газовым распылением. Изменением толщины слоя можно получать светофильтры с различными спектральными характеристиками для фиолетовой и УФ-частей спектра. И. И.

65524 П. **Аппарат для удаления электролитов из растворов. Розенберг** (Apparatus for removing electrolytes from solutions. Rosenberg Norman W.) [Ionics Inc.]. Пат. США 2708658, 17.05.55

Аппарат для перевода растворенных электролитов из одного р-ра в другой состоит из плотного пакета плоских мембран (М) с избирательной ионной проницаемостью, перемежающихся с плоскими прокладками (П), на каждой из которых имеется извилистый вырез, образующий при сборке пакета канал для проте-

XUM

кания р-ров. Через пакет пропускается электрич. ток в направлении, перпендикулярном плоскостям М и П, а р-ры вводятся и выводятся через соответствующие отверстия каналов на каждой из П. И. З.

65525 П. **Вискозиметр.** Уббелоде (Viskosimeter. Ubbelohde L.) [VEB Jenser Glaswerk Schott und Gen.]. Пат. ГДР 1858, 02.08.54

Конструктивное усовершенствование капиллярного вискозиметра, с помощью которого упрощается процесс наполнения измерительного сосуда перед опытом. В. Б.

65526 П. **Аппарат для измерения малых осмотических давлений в растворах, состоящий из одной осмотической ячейки с одной поднимающейся вверх трубкой для раствора и с другой трубкой для растворимого вещества и из интерферометрического устройства для измерения разницы уровней между менисками в этих трубках.** Свенссон (Apparat för mätning av små osmotiska tryck i lösningar, bestående av en osmotisk cell med ett stigrör för lösningen och ett för lösningsmedlet samt av en interferometrisk anordning för mätning av nivåskillnaden mellan menisker na i dessa stigrör. Svensson S. H.) [LKB-Produkter Fabriks AB]. Швед. пат. 148087, 14, 12.54

Аппарат состоит из U-образной широкой трубки, колена которой разделены полупроницаемой перегородкой. Разница уровней р-ра и р-рителя в коленах определяется с помощью интерферометра. М. Т.

См. также: Обогащение радиоактивных в-в 64419, 64422. Микроколориметр 18806Бх. Газоанализаторы 65233—65236, 65318, 65319, 65328, 65355, 65357; 18801Бх, 18803Бх. Диаграммы р-римости 64475. Коэфф. трения масел 66082. Упругие св-ва пен 65804. Электрофорез 18761Бх, 18762Бх. Анализ неорганич. в-в 65304, 65317, 65331, 65345. Анализ органич. в-в 66346; 18804Бх. Дыхание клеток 18805Бх. Измельчение тканей 18799Бх. Коррозионные испытания 67308. Др. вопр. 66769, 66920.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

65527. **Задачи чехословацкой химической промышленности в связи с использованием атомной энергии.** Челеда (Jaké úkoly staví využití jaderné energie před čs. chemicky průmysl. Céleda Jiří), Chem. prumysl., 1955, 5, № 2, 53—54 (чеш.)

65528. **Химические проблемы атомной промышленности.** Грубешова (Chemické problemy atomového průmyslu. Hrubešová M.), Vesmír, 1955, 34, № 10, 328—329 (чеш.)

Рассматриваются задачи в области получения атомного сырья, оборудования, хранения и использования продуктов распада, а также возросшие требования к чехословацкой хим. пром-сти. И. Л.

65529. **Получение атомной энергии с точки зрения химика.** Данкан (Atomic power production — a chemist's viewpoint. Duncan J. F.), Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 1954, 21, № 9, 198—208 (англ.)

65530. **Развитие основной органической химической промышленности в Индии. Часть I. Фурфурол.** Тхампи, Кулур (Development of basic organic chemical industries in India. Part I. Furfurol Thampy R. T., Kuloor N. R.), Chem. Age India, 1956, 7, № 1, 45—51 (англ.)

Обзор. Библ. 24 назв. Н. Ш.

65531. **Об экономии электроэнергии в химической промышленности.** — (化學工業如何開展節約用電工作), 人民電業, Жэньминь дянье, 1956, № 1, 17—21 (кит.)

65532 К. **Общая химическая технология.** Вольфкович, Егоров, Эпштейн Т. 1. Перев. с русс. (Tehnologie chimică generală. Vol. 1. Volfkovici S. I., Egorov A. P., Epstein E. Trad. din limba rusă. Bucuresti, Ed. tehn., 1955, 656 p., il., 49, 70 lei) (рум.)

65533 К. **Современные вопросы химической технологии.** Крапухин Б. А., Розин Е. М., Восолзобе И. И. Перев. с русс. (Probleme moderne de tehnologie chimica. Krapuhin B. A., Pozin E. M., Vosolsobe I. I. Trad. din limba rusă. București, Acad. R. P. R., 1955, 163 p., il., 5 lei) (рум.)

65534 К. **Общая химическая технология неорганических веществ (Учеб. пособие для хим. техникумов МХП). Изд. 3-е, переработ.** Егоров А. П., Шерешевский А. И., Шманенков И. В., М., Госхимиздат, 1955, 552 стр., илл. 13 р. 70 к.

См. также: 64089, 64148

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

65535. **Вынос процесса испарения серы из реторт.** Соловьев С. А., Волох Т. Ф., Гаврилов Ф. Я. В сб.: Искусств. волокно. Вып. 10, М., 1955, 27—29

Для более полного использования объема негазифицированных реторт для произ-ва CS_2 и повышения их производительности вместо жидкой S в реторту подают пары S (в виде S_2). Для этого между сероплавителем и ретортой в камере обогрева печного блока устанавливают испаритель емк. 50 *л* из стального литья, в который жидкая S поступает самотеком, а пары S_2 выходят по газоходу в патрубок реторты. В результате установки сероиспарителя производительность реторты увеличилась на 25—30%, уменьшились потери S и улучшились условия труда. Г. Р.

65536. **Исследование процесса обжига флотационного колчедана.** Шурыгин А. П., Тр. Моск. энерг. ин-та, 1956, вып. 24, 133—143

Приведен разбор процессов обжига колчедана в современных печах с теплотехнич. и технологич. точек зрения; более рациональным следует считать обжиг при высокой т-ре в циклонной печи с выпуском расплава огарка. Опыты по определению скорости выгорания S из флотационного колчедана (ФК) при т-рах 1100—1400°, различной толщине слоя расплава, различных скоростях воздуха над его поверхностью и различной конц-ии O_2 в дутье показали, что диссоциация FeS_2 практически заканчивается в течение 1 мин.; при 1400° за счет диссоциации можно отогнать $>50\%$ S, при 1000—1100° $\leqslant 45\%$; скорость горения FeS значительно меньше скорости диссоциации FeS_2; в целом процесс горения ФК определяется более медленной стадией горения FeS, суммарная скорость горения ФК больше скорости диссоциации FeS_2 и скорости горения FeS, так как обе стадии протекают одновременно; скорость выгорания S из расплава почти не зависит от т-ры (температурный коэфф. $\approx 1{,}01$) и определяется диффузией газов в расплаве; для интенсификации про-

XUM

цесса следует иметь повышенные скорости дутья над поверхностью возможно более тонкой пленки расплава; при выдержке расплава в течение некоторого времени в камере с высокой т-рой S удаляется только за счет ее окисления и лишь незначительно за счет диссоциации FeS. Проведены предварительные опыты по обжигу ФК в горизонтальной циклонной печи с камерой (из термостойкого хромомагнезита) диам. 260 *мм* и длиной 460 *мм*. Смесь первичного воздуха, подогретого до 450—500° с ФК (40% S), а также подогретый вторичный воздух, подводились тангенциально. Печь работала наиболее эффективно при подаче 18—20 *кг/час* ФК, т. е. при тепловом напряжении ~800—900·10^3 *ккал/м³час*. Расплав огарка с содержанием 1,5÷2% S вытекал при т-ре в камере 1400—1450°; при понижении т-ры до 1300° вытекание прекращалось. Г. Р.

65537 К. Технология серной кислоты (Учебник для хим.-технол. вузов и фак.). Кузьминых И. Н. М., Госхимиздат, 1955, 228 стр., илл., 6р. 60к.

65538 П. Извлечение серы (Recovery of sulphur) [The British Petroleum Co. Ltd]. Австрал. пат. 166233, 22.12.55

Для очистки от H_2S углеводородные газы (УГ) смешивают с SO_2 или с газами, содержащими SO_2, в соотношении $H_2S : SO_2 = 2 : 1$ и пропускают полученную смесь газов через реактор с псевдоожиженным слоем катализатора, поддерживая т-ру слоя ⩽240°. Очищ. УГ выходят сверху реактора. Образующаяся при р-ции S отлагается на катализаторе, который отводится непрерывно снизу реактора и подается в потоке газа в регенератор, где поддерживается т-ра, необходимая для отгонки S из катализатора; выходящие из регенератора газы охлаждают для конденсации S. Регенерированный катализатор возвращается в реактор потоком УГ. Г. Р.

65539 П. Извлечение двуокиси серы (Recovery of sulphur dioxide.) [The Electrolytic Refining and Smelting. Co. of Aust. Pty. Ltd]. Австрал. пат. 164272, 4.08.55

Для извлечения SO_2 из смеси газов, с большим содержанием O_2, газы пропускают снизу вверх через пористый слой твердого в-ва, реагирующего с SO_2; слой орошается водой или р-ром, причем SO_2 и указанное в-во постепенно растворяются в жидкости. Г. Р.

65540 П. Способ уменьшения пенообразования при концентрировании разбавленных растворов отработанной серной кислоты. Фукуа (Sätt att vid koncentrering av utspädd avfallssvavelsyra förhindra skumbildning. Fuqua M. C.) [Standard Oil Development Co.]. Швед. пат. 151520, 20.09.55

При концентрировании разб., отработанной H_2SO_4, получаемой при очистке углеводородов, ее вводят в концентратор вместе с несульфирующимся нефтепродуктом с т-рой воспламенения, лежащей выше т-ры кипения конц. H_2SO_4. Кол-во нефтепродукта должно быть достаточным для предупреждения вспенивания. Смесь нагревают в концентраторе для отгонки воды и других летучих из разб. H_2SO_4. К. Г.

65541 П. Способ очистки газа, содержащего сероводород, щелочными жидкостями. Паулинг (Procédé pour le traitement, à l'aide de liqueurs alcalines, des gaz contenant de l'hydrogène sulfuré. Pauling H.). Франц. пат. 1073156, 20.09.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 5, 936 (франц.)]

К щел. жидкости после промывки газа добавляют NH_3 (газ или жидкий) в кол-ве, необходимом для связывания поглощенных из газа кислых в-в в виде NH_4-солей; последние удаляют из жидкости продувкой водяным паром. Способ позволяет легко удалять кислые в-ва при т-ре кипения р-ра, расходуя небольшое кол-во водяного пара. Г. Р.

См. также: 65553, 65578, 65579, 66017

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

65542. Новый азотный завод ($ 17, 000, 000 Sohio plant.—), Commerc. Fertilizer, 1956, 92, № 1, 24—28 (англ.)

Описан пущенный в декабре 1955 г. з-д Sohio Chemical Co. в Лима (Огайо, США) производительностью 300 *т/сутки* NH_3. Природный газ (I) и отходящий газ (II) каталитич. реформинга нефти, очищ. от H_2S (I-бокситом и окисью Fe, II — р-ром моноэтаноламина), конвертируют водяным паром под давлением по способу Келлога (что дает 25—35% экономии энергии для компрессоров) над Ni-катализатором в 2 ступени, причем во 2-й ступени добавляется воздух. После охлаждения газа водой и насыщения водяным паром следует: конверсия CO, компрессия, очистка р-ром моноэтаноламина, компрессия, очистка р-рами медным и NaOH (147 *ат*), компрессия до 350 *ат* и синтез в 2 колоннах, отличающихся наличием 5 слоев катализатора; объем этих слоев увеличивается по ходу газа и между ними подается холодный газ. Газ после колонны синтеза охлаждается в воздушном, водяном и аммиачном холодильниках. З-д производит также: HNO_3 180 *т/сутки* (сжигание и абсорбция под давл. 7 *ати*); NH_4NO_3-NH_3-р-р, для чего используют хвостовой газ произ-ва мочевины и продувочный газ произ-ва NH_3; мочевину 120 *т/сутки* (по швейцарскому способу Инвента А. Г.) в кристаллич. виде для произ-ва пластмасс и фармацевтич. в-в. Жидкий NH_3 и CO_2 (газ) подаются в автоклав, выложенный спец. сплавом. Полученная смесь мочевины, карбамата NH_4 и воды дросселируется и проходит последовательно 2 реактора, где карбамат разлагается на NH_3 и CO_2. Р-р мочевины выпаривается в вакууме и гранулируется в башне конструкции Уде. Хвостовые газы используются для произ-ва HNO_3, NH_4NO_3 или возвращаются в цикл. Г. Р.

65543. Производство безводного аммиака по способу Бельгийского общества азотной промышленности.— (Anhydrous ammonia by the Societe Belge de l'Azote process.—), Petrol. Process, 1956, 11, № 1, 87—89 (англ.)

В процессе применяется H_2, очищаемый промывкой жидким N_2. Колонна синтеза, работающая под давл. 250—300 *ат*, отличается тем, что в ней помимо теплообменника, катализаторной коробки и пускового электроподогревателя расположены паровой котел и экономайзер, причем предусмотрен байпасс для обхода последних при пуске. На 1 *т* NH_3 получается 690 *кг* пара 24,5 *ати*. Циркуляция газа производится многоступенчатым турбокомпрессором, работающим без маслоотделителя. Установку производительностью 300 *т/сутки* обслуживают 2 человека в смену. Приведено сравнение стоимости NH_3, получаемого на базе различных газов, нефти, угля и кокса. Г. Р.

См. также: 66017

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

65544. Государственный содовый завод им. Карла Маркса. Деведжиев (Държавен завод за сода «Карл Маркс». Деведжиев Марин), География (София), 1955, 5, № 9, 1—3 (болг.)

См. также РЖХим, 1956, 1333. Г. Р.

XUM

65545 П. Разделение двуокиси углерода и аммиака (Separation of carbon dioxide from ammonia) [Chemical Construction Corp.]. Австрал. пат. 164482, 18.08.55

Смесь газов, содержащую NH_3 и CO_2, промывают в скруббере охлажденным водн. р-ром слабого основания, способного обратимо соединяться с CO_2, причем поглощается CO_2 и значительное кол-во NH_3. Из обогащенного р-ра нагреванием в 1-й ступени выделяют NH_3, возвращаемый в скруббер, и нагреванием во 2-й ступени выделяют большую часть CO_2. Регенерированный р-р возвращают в скруббер. Г. Р.

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

65546. Об усилении экспериментальной и исследовательской работы в соледобывающей промышленности Китая. Гуань И-цзянь (加強製鹽工業的試驗研究工作. 關一鍵), 中國輕工業. Чжунго цингун-е, 1955, № 24, 9—11 (кит.)

65547. Подготовка рассола перед его сгущением. Еништа (Úprava solanky před zahušt'ováním. Jeništa Václav), Průmysl potravin, 1955, 6, № 3, 156—157 (чеш.)

Подготовка рассола при вакуумном способе произ-ва столовой соли производится путем пропускания через спец. устройство струи сырого рассола, струи рассола, содержащего свободную CaO, и р-ра соды. Такая обработка значительно снижает расход последней. Е. С.

65548. Калийная промышленность в США. — (The story of potash.—), Crops and Soils, 1956, 8, № 6, 13—15, 22 (англ.)

Краткие сведения о возникновении калийной пром-сти в США, добыче К-руды на шахте Potash Co. of America около г. Карлсбада (Нью-Мексико) и о других К-месторождениях США. Г. Р.

65549. Использование отходов карбида для получения цианамида кальция. Пятницкий Н. В., Николаев И. Е., Стронгин Г. М., Сб. предлож. по экон. электр. и тепл. энергии, премир. на 9-м Всес. конкурсе, М.—Л., 1955, 27—28

При азотировании пыли CaC_2 (фракция 0—2 *мм*) в периодич. печи с зажиганием при помощи центрального угольного стержня процесс затухает ввиду нехватки тепла, имеющей место особенно в начале процесса при азотировании центральной части блока. Предложено загружать центральную часть реторты печи высоколитражным карбидом (260—270 *л/кг*), а остальную часть печи — мелочью, азотирование которой обеспечивается за счет избытка тепла, получаемого в начале процесса. Г. Р.

65550. Обжиг монодисперсной цинковой обманки в псевдоожиженном состоянии. I. Аппаратура и полученные результаты. II. Сопоставление экспериментальных результатов с теоретическими уравнениями. Яги, Кунии, Нагано, Минэта (流動層による均一徑閃亜鉛鑛の焙燒. 第 1 報). 實驗裝置及び實驗結果. 第 2 報. 理論式による實驗結. 果の解析. 矢木榮, 國井大藏, 永野健, 峯田尙), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec. ,1953, 56, № 4, 213—215; № 5, 301—302 (япон.)

I. Описана аппаратура для непрерывного обжига при 700—900° ситовых фракций 100—150, 100—200 и 150—200 меш руды цинковой обманки. Обжиг проводился при скоростях подачи руды 0,62—5,43 *г/мин*, воздуха 5,75—10,1 *л/мин*. Приведены результаты хим. анализа обожженной цинковой обманки и выделившегося газа. Кол-во SO_2 в газе удовлетворительно соответствует предсказанному теоретически.

II. Сделана попытка теоретически истолковать полученные эксперим. результаты. Автор сопоставляет скорость окисления с кол-вом S, остающейся в руде, а также со средней продолжительностью обжига. На основании согласия эксперим. данных с теоретически выведенными предложен механизм р-ции обжига.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 17, 9879. Katsuya Jnouye.

65551. О режиме обжига каолина при получении сульфата алюминия. Виденов, Димитрова, Монев (Върху режима на изпичане на каолина при производството на алуминиев сулфат. Виденов Н., Димитрова Л., Монев Г.), Тежка промишленост, 1955, 4, № 6, 33—39 (болг.)

Исследованы влияние т-ры обжига каолина (К) на процент извлечения Al_2O_3 с помощью H_2SO_4, степень обжига К в заводских условиях, зависимость между временем обжига и толщиной материала. В результате лабор. обжига К при 800° кол-во Al_2O_3, растворимого в к-тах, составило 87%. Оптимальная т-ра обжига К в произ-ве (650—700°) позволяет получить 80% Al_2O_3, растворимой в H_2SO_4. З. Б.

65552. Номограммы для определения удельного веса растворов алюмината. Фогараши (Nomogrammok az aluminátlúgok fajsúlyának meghatározásához. Fogarasi Béla), Kohász. lapok, 1955, 10, № 9, 419—423 (венг.; рез. нем.)

65553. Очистка медногорской серы III сорта путем фильтрации. Аранович Б. С. В сб.: Искусств. волокно. Вып. 10, М., 1955, 60—64

Сера III сорта содержит ~0,6% $As_2S_3 + As_2S_5$, вызывающих затруднения при произ-ве из нее CS_2. Установлено, что при т-ре плавления S растворяет 0,20—0,21% сульфидов As, а остальное кол-во сульфидов можно отделить фильтрованием при ~120°, через фильтры из кварца-гравия с дополнительной хлопчатобумажной прокладкой (2 слоя бязи). Производительность такого фильтра ~6 *т/сутки* S на 1 *м²*. Очищ. S содержит 0,2% сульфидов As и может быть применена для произ-ва CS_2. Г. Р.

65554. Получение чистого металлического урана. Вертес (Préparation de l'uranium métal pur. Vertès P.), Chimie et industrie, 1956, 75, № 2, Suppl. 29—33 (франц.)

Измельченную руду в виде порошка или водн. суспензии растворяют в HNO_3 или H_2SO_4 (или в смеси этих к-т). Жидкую фазу, содержащую $UO_2(NO_3)_2$ или UO_2SO_4, отделяют от нерастворенной части руды. На з-де Буше С. Е. А. (Франция) из р-ра осаждают металлич. примеси в виде гидроокисей металлов при помощи Na_2CO_3 или $NaHCO_3$, причем U переходит в р-р в виде карбонатного комплекса. Из р-ра осаждают $Na_2U_2O_7$, растворяют его в HNO_3 и полученный $UO_2(NO_3)_3$ экстрагируют органич. р-рителем. Из экстракта осаждают $(NH_4)_2U_2O_7$, который нагреванием переводят в UO_3 и U_3O_8. На з-де в Спрингфильде (Англия) операция получения $Na_2U_2O_7$ исключена. В США прямо из руды получают р-р $UO_2(NO_3)_2$, из которого выпариванием и прокаливанием получают UO_3. UO_3 и U_3O_8 нагреванием превращают в UO_2, из которого фторированием получают UF_4. Последний восстанавливают до металла при помощи Ca или Mg. Процесс проводят в закрытых металлич. бомбах с внутренней обкладкой из графита или чистого CaF_2. Ю. М.

65555 Д. Физико-химические основания получения 32—40% (поP_2O_5) экстракционной фосфорной кислоты. Хамский Е. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Научн.-ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, М., 1955

65556 П. Приготовление гидратированных перборатов. Янг (Preparation of hydrated perborate pro-

ducts. Young James H.) [E. J. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2706178, 12.04.55

Гидратированный и гранулированный неслеживающийся перборат Na (I) получается при добавлении H_2O и негидратированного пербората (II) к непрерывно перемешиваемой массе гидратированного I („основе") при т-ре 20—45°. Исходным II материалом может служить $NaBO_3 \cdot H_2O$ или I, полученный по методу Юнга (пат. США 2491789), имеющий молярное соотношение $Na_2O : B_2O_3$=0,53—0,97, активного $O : B_2O_3$=0,5—2,5 (*г-атом* на моль) и H_2O: активному O⩽2, а также I с молярным отношением $Na_2O : B_2O_3$=0,8—1,0; $O : B_2O_3$=1,8—2,2, имеющий ∼1,5 моля H_2O. Подачу реагентов производят (при непрерывном перемешивании в течение всего процесса) непрерывно или порциями (интервалы 1—5 мин.). II вводят в таком кол-ве, чтобы его содержание в конечной смеси не превышало 25% (оптимально 1—10%) от веса гидратированной массы. При введении I порциями каждая из них должна содержать II в кол-ве 1—10% (<25%) от веса «основы». Кол-во H_2O, вводимой в реакционную смесь, должно обеспечить полную гидратацию всего II. Особенно легко гидратация проходит при 10—50%-ном избытке H_2O. В этом случае, однако, необходима последующая сушка продукта горячим воздухом, так как избыток H_2O ускоряет слеживание и разложение. Желательно удаление как избыточной, так и части гидратной воды (0,5—5%). Т-ра сушки <45°. Повышение т-ры и увеличение кол-ва II в реакционной массе ведет к увеличению размеров образующихся гранул (>45—76 меш.). Полученный продукт по составу приближается к $NaBO_3 \cdot 4H_2O$. Для большей стабильности к нему добавляют при гидратации стабилизаторы в кол-ве 0,5—3% ($MgSiO_3$, ортофосфаты и др.). Также возможно к продукту добавлять разбавитель (бура, сода, фосфаты щел. металлов, Na_2SO_4 и др.) в кол-ве 10—90% от веса готового материала. Л. Х.

65557 П. Способ получения кремнекислого натрия из шлака, содержащего соду. Меппен, Йёргенсен (Verfahren zur Herstellung von Natriumsilikat aus Sodaschlacke. Meppen Berndt, Jörgensen Ole Berg.) [Chemische Studien — Ges. Uniwapo G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 753119, 17.03.55

Р-р, полученный при водн. выщелачивании окисленного шлака (образующегося при десульфации чугуна) выпариванием части воды, доводят до плотности ∼1,5—1,6, затем смешивают с SiO_2 (песок). Смесь высушивают на горячих вальцах по 15% влажности и нагревают в плавильной печи. И. Л.

65558 П. Производство хлорита натрия. Дол (Sodium chlorite manufacture. Dole Frances H.) [Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 515258, 2.08.55

При получении водорастворимых хлоритов (напр. $NaClO_2$) восстановлением по угольному методу предлагается прибавлять водорастворимые соединения щел.-зем. металлов (Ba, Sr), которые осаждают загрязнения. Возможно прибавлять также избыток водорастворимых соединений Ba и Sr. Этот избыток удаляют, добавляя Na_2CO_3. Введение соединений Ba и Sr рекомендуют производить в угольный шлам в хлорите до его фильтрации. В. М.

65559 П. Получение сульфата калия. Данси (Preparation of potassium sulphate. Dancy William B.) [International Minerals and Chemical Corp.]. Канад. пат. 509067, 11.01.55

Смешивают р-р, содержащий лангбейнит ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) с примесью NaCl, и р-р KCl с примесью NaCl; при этом смешанные соли, полученные из маточного р-ра после удаления K_2SO_4, выдерживают при перемешивании ∼1—4 час., при 15—60°. Затем из реакционной смеси выкристаллизовывают и отделяют еще K_2SO_4. Смешанные соли получают при упаривании маточного р-ра до конц-ии, при которой из р-ра, имеющего комнатную т-ру, кристаллизуется NaCl (при последующем охлаждении этого р-ра). Измельченный лангбейнит можно прибавлять в водн. р-р KCl, а затем после 1-часовой выдержки при 30° добавляют смешанные соли; реакционную смесь более 2 час. перемешивают, поддерживая т-ру ∼45°, и затем выделяют кристаллы K_2SO_4. Л. Х.

65560 П. Способ извлечения калия из разбавленных растворов. Киелланн, Харанг (Method of extracting potassium from dilute solutions. Kielland Jacob, Harang Hakon). Канад. пат. 509857, 8.02.55

К разб. водн. р-ру соли K добавляют раздельно суспензию твердого вторичного высоконитрованного ароматич. амина, напр. дипикриламина (I), и основание, дающее с I легко растворимую соль. Осаждающийся при этом нерастворимый дипикриламинат K (II) отделяют от р-ра в отстойнике. Продукт, содержащий основную массу K, подкисляют до pH ∼3, выделяя избыток свободного I в виде мелких кристаллов. Эти кристаллы вместе с мелкими кристаллами II отделяют от более крупных кристаллов II и возвращают в виде суспензии на стадию осаждения II. Фракцию крупных кристаллов II обрабатывают дополнительным кол-вом к-ты для выделения I, который возвращают на операцию осаждения. Р-р, освобожденный от кристаллов I, содержит соль K и соответствующей к-ты, взятой для обработки. Осветленный р-р, вытекающий из сгустителя и содержащий некоторое кол-во II, также обрабатывают к-той; осаждающийся при этом I возвращают в цикл. Л. Х.

65561 П. Способ получения несамовоспламеняющихся фосфидов щелочных, щелочноземельных металлов и подобных продуктов (Procédé de préparation de phosphorures non autoinflammables de métaux alcalins, alcalino-terreux ou des terres alcalines et produits conformes à ceux obtenus) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Франц. пат. 1080304, 8.12.54 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 93 (франц.)]

К фосфидам примешивают в-ва, которые легко разлагаются при нагревании, выделяя CO_2, напр. $NaHCO_3$, NH_4COONH_2, $(NH_4)_2CO_3$, $CO(NH_2)_2$ или продукты замещения $CO(NH_2)_2$. Ю. М.

65562 П. Плотный, спекшийся, хорошо кристаллизованный периклазовый материал и способ его производства. Остин, Рик, Хикс (Tätt, osmält välkristalliserat periklasmaterial samt sätt. att framställa detsamma. Austin L. W., Rick C. A., Hicks J. C.) [The Permanente Metals Corp.]. Швед. пат. 148637, 25.01.55

Материал состоит в основном из кристаллич. MgO в комбинации с Cr_2O_3 (⩽2%), равномерно распределенной в периклазе. М. Н.

65563 П. Процесс получения неколлоидального карбоната кальция. Шер, Леви (Process of producing non-colloidal calcium carbonate. Schur Milton O., Levy Robert M.) [Ecusta Paper Corp.]. Канад. пат. 515017, 26.07.55

В известковую суспензию, охлажд. после гашения до 15—25° (преимущественно до 20°), с конц-ией 220—280 *г/л* (в пересчете на $CaCO_3$) пропускают газ, содержащий 8—12% CO_2. Карбонизация основной части гидроокиси Ca проходит при постепенном равномерном повышении т-ры до равновесной величины ∼50—60°, при которой завершается карбонизация остального материала. Таким образом, вся известь превращается в неколлоидальный $CaCO_3$, который применяется при изготовлении папиросной бумаги в качестве напол-

XUM

нителя, обеспечивающего пористость и непрозрачность. Л. Х.

65564 П. Способ превращения аммонийных солей нефтяных сульфокислот в бариевые соли сульфокислот. Браун, Чюнос, Хак (Method of converting an ammonium petroleum sulfonate to barium sulfonate. Brown Lee V., Kjonaas Manley, Hack Theodore A.) [Sinclair Refining Co]. Пат. США 2727861, 20.12.55

Р-р аммонийных солей нефтяных сульфокислот, полученный экстракцией изопропиловым спиртом и водой аммонизированных сульфокислот нефтяных масел, нагревают до т-ры 93°—121° и отгоняют почти весь спирт (в смеси остается <1% спирта). Полученный концентрат медленно добавляют (при тщательном перемешивании) к сухому или суспендированному в воде BaO или $Ba(OH)_2$ (такой порядок смешивания реагентов предотвращает образование вязкой массы, улучшает условия перемешивания; р-ция идет до конца). Реакционную смесь выдерживают в течение часа при 80—121° и отделяют полученный концентрат сульфоната Ba, не вызывающего помутнения в нефтяных маслах. Смесь после обработки при 80—121° возможно подвергать дегидратированию при 149° и фильтровать в горячем состоянии. Полученный таким путем концентрат сульфоната Ba является хорошей антикоррозионной добавкой. Л. Х.

65565 П. Получение диборана. Шектер, Уолтерс (Production of diborane. Schechter William H., Walters Shelby L.) [Callery Chemical Co.]. Пат. США 2711946, 28.06.55

Диборан получают при взаимодействии в закрытом объеме стехиометрич. кол-в BF_3 или его производных с $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ по р-ции: $B_2H_6 \cdot 2NH_3 + 2BF_3 \rightarrow B_2H_6 + 2(BF_3 \cdot NH_3)$. Выделяющийся B_2H_6 сжижают в приемнике, охлаждаемом жидким N_2. Возможна конденсация под давлением с охлаждением твердой CO_2. Вместо агрессивного BF_3 могут применяться его органич. комплексы, напр. с $(C_2H_5)_2O$. Контакт осуществляется введением газообразного BF_3 или его жидкого аналога в сосуд с твердым $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ или его р-ром в инертном р-рителе. Р-ция идет легко при комнатной т-ре. Повышение т-ры ускоряет процесс. Выделяющийся при р-ции $BF_3 \cdot NH_3$ возвращают в цикл на операцию получения $B_2H_6 \cdot 2NH_3$, куда подаются также свежие порции $BF_3 \cdot NH_3$. Эти реагенты совместно с $NaBH_4$ растворяют в жидком NH_3. При этом протекает р-ция: $BF_3 \cdot NH_3 + 3NaBH_4 + 3NH_3 \rightarrow 2(B_2H_6 \cdot 2NH_3) + 3NaF$. Нерастворимый (в жидком NH_3) NaF отфильтровывают и из р-ра выделяют $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ (путем испарения NH_3, который затем направляют на стадию получения $BF_3 \cdot NH_3$). Л. Х.

65566 П. Способ производства окиси алюминия. Портер (Process for the production of alumina. Porter John L.) [Kaiser Aluminum & Chemical Corp.]. Пат. США 2701752, 8.02.55

В мокром способе получения Al_2O_3 из руд, содержащих Al_2O_3 в виде моногидрата (МГ) и тригидрата (ТГ), руду выщелачивают алюминатным р-ром с такой конц-ией NaOH и т-рой, которые обеспечивают полное растворение МГ, а затем, повышая содержание NaOH в р-ре и т-ру, выщелачивают из руды главным образом ТГ. Г. Р.

65567 П. Процесс получения двуокиси титана с высоким содержанием рутила. Фрей (Process for obtaining titanium dioxide with a high rutile content. Frey Walter) [Saurefabrik Schweizerhall]. Канад. пат. 510545, 1.03.55

В реакционную камеру непрерывно вдувают в виде кольцевой струи однородную смесь O_2 и паров безводн. $TiCl_4$. O_2 берут в избытке или в кол-ве, достаточном для полного окисления и разложения $TiCl_4$. Эту смесь, нагретую до т-ры, лежащей между точкой росы $TiCl_4$ и 500°, сжигают в тонком (толщиной 1—10 *мм*) ровном слое. Постоянное пламя поддерживают вспомогательным зажиганием, которое осуществляют введением у входа в камеру внутри и снаружи основного газового потока горючей смеси CO и O_2-содержащего газа. Вследствие интенсивного разложения и окисления $TiCl_4$ образуется тонкоизмельченная TiO_2. Л. Х.

65568 П. Способ получения хлоридов металлов. Фредемарк, Линдестрём (Sätt vid framställning av metallklorider. Fredemark G. L., Lindeström L. J. R.) [AB Nynäs-Petroleum]. Швед. пат. 151418, 13.09.55

Способ получения хлоридов, жидких при нормальной т-ре (при котором одновременно образуются твердые $FeCl_3$ и $AlCl_3$, конденсирующиеся при т-ре более высокой, чем $SiCl_4$ и $TiCl_4$), напр. $SiCl_4$ и $TiCl_4$, в металлич. ретортах с керамич. футеровкой при 600—1000° отличающийся тем, что для уплотнения и предупреждения разъедания футеровки охлаждают металлич. стенки реторты и понижают т-ру на поверхности раздела металлич. стенки и футеровки (а также и последнюю) до т-ры, при которой не конденсируются в порах и трещинах футеровки $SiCl_4$ и $TiCl_4$, а лишь хлориды металлов, имеющие более высокую т-ру кипения, чем $SiCl_4$ и $TiCl_4$. К. Г.

65569 П. Способ получения кристаллического соединения $(NO_2^+)(HS_2O_7^-)$ для производства кислот для нитрования (Werkwijze voor de bereiding van de kristallijne verbinding (NO^+_2) $(HS_2O_7^-)$ en de bereiding van hoogwaardige nitreerzuren met behulp van de kristallijne verbinding) [De Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Голл. пат. 74128, 15.02.54 [Chem. Abstrs., 1954, 48, № 21, 13180 (англ.)]

При получении $(NO_2^+)(HS_2O_7^-)$ (пат. США 1047576) SO_3 поглощали жидкой смесью конц. HNO_3 и олеума с мол. соотношением $SO_3 : N_2O_5$ равным 4 : 1 при т-ре >100°, причем N_2O_5 добавляли к жидкости в виде конц. HNO_3 для поддержания указанного соотношения. Жидкость непрерывно удаляли и при охлаждении р-ра отделяли кристаллы. Так как при добавлении конц. HNO_3 она частично разлагается и, таким образом, теряется азот, новые порции N_2O_5 надо добавлять в виде к-ты для нитрования, содержащей 35—50 вес. ч. SO_3, 65—50 ч. HNO_3 и 0—2 ч. воды. Эта к-та может быть получена растворением части кристаллов в конц. HNO_3. При р-ции выделяется мало тепла, так что разложение HNO_3 не происходит. К-та для нитрования при добавлении ее к поглотительной жидкости при 100—120° не разлагается. Напр., 1000 $м^3$ в час газа после контактирования, содержащего 7 об.% SO_3, пропускали в жидкость, содержащую (в %): SO_3 70, HNO_3 29 и воды 1. Жидкость подвергали циркуляции в кол-ве 4000 *кг/час*, причем поглощалось 200 *кг/час* SO_3. Добавляли 240 *кг* N_2O_5 в виде к-ты для нитрования, содержащей (в %): SO_3 45, HNO_3 53 и воды 2 и отводили 400 *кг/час* расплавленной массы, которую охлаждали. Из 1000 $м^3$ газа и 85 *кг* 97%-ной HNO_3 получали 285 *кг* кристаллов. К-та для нитрования может быть получена, напр., растворением 80 *кг* кристаллов в 25 *кг* 98%-ной HNO_3, причем получается к-та, содержащая (в %): SO_3 54, HNO_3 45 и воды 1, а т-ра повышается с 20 до 40°. Г. Р.

65570 П. Способ выделения урана из его кислых растворов анионообменниками. Арнфельт (Sätt att ur sura, uranhaltiga lösningar utvinna uran medelst anjonbytare. Arnfelt A.-L.) [Atomkommitten]. Швед. пат. 149726, 08.11.55

Соединения U в чистом и конц. виде выделяют из его кислых р-ров, содержащих Fe и Al, путем перевода U в р-ре в U^{6+}, адсорбируемый анионообменником. После адсорбции анионообменник элюируют жидкостями, превращающими U в катион (напр., минер.

к-тами) или переводящими U в комплексы, не удерживаемые анионообменником (напр., р-ром $(NH_4)_2CO_3$). К. Г.

65571 П. Производство хлора. Джонсон, Чернявский (Chlorine production. Johnson Ava J., Cherniavsky Alexander J.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 510553, 1.03.55

В реакционной зоне (З) осуществляют контактирование O_2 и HCl (газа) (I) с хлоридом металла, имеющего атомный номер от 22 до 29 включительно и обладающего переменной валентностью (напр., $CuCl_2$). Р-ция протекает в условиях, обеспечивающих окисление I. Образующуюся смесь Cl_2 (II), I и паров H_2O охлаждают, конденсируя из нее практически всю H_2O. Охлажд. газы контактируют в абсорбционной З с холодной азеотропной смесью I и H_2O, которая полностью абсорбирует I, образуя обогащенный I р-р. Выходящий из абсорбционной З II освобожден от I, но содержит небольшое кол-во H_2O, которая поглощается при контакте с дегидратирующим агентом, которым является 10—60 вес.%-ный водн. р-р $CaCl_2$ (при 20° упругость пара $H_2O \leqslant 8$ *мм* рт. ст.). Этот р-р поступает в качестве вытесняющего р-рителя (III) из З десорбции в З дистилляции. Обогащенную азеотропную смесь освобождают от избытка I в десорбционной З, а из оставшегося р-ра I выделяют в З дистилляции в присутствии III, обладающего большим, чем I, сродством к H_2O. Выделяющийся в десорбционной и дистилляционной З безводн. I вновь поступает в реакционную З. Л. Х.

65572 П. Окислы металлов, подвергающиеся намагничиванию (Magnetizable metal oxides.) [Agfa A.-G. für photofabrikation]. Англ. пат. 717269, 27.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, 1569 (англ.)]

Водные р-ры Fe- и Co-соединений (содержащие <25 ат. % металла в 3-валентной форме и остальное в 2-валентной форме) смешивают с NaOH или NH_4OH. Влажный осадок гидроокиси обрабатывают окисляющими агентами ($NaNO_3$, KNO_3) и затем высушивают. В. Б.

65573 П. Способ производства карбонила железа. Шлехт (Verfahren zur Herstellung von Eisencarbonyl. Schlecht Leo) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 935007, 10.11.55

К Fe-содержащему сырью (преимущественно окислы Fe) прибавляют в виде водн. р-ра или суспензии 1—2% сульфата щел., щел.-зем. металлов или $(NH_4)_2SO_4$ или их смесь. Последующее восстановление H_2 производят при ~700°, для получения непирофорной железной губки. Обработку окисью углерода ведут при сравнительно низких т-рах и давлении. Выход карбонила при этом в 3 и более раза выше, чем без указанных добавок. Л. Х.

65574 П. Метод получения хлористого железа из смеси хлоридов железа и никеля. Грехэм, Бейдлер (Process of preparing ferrous chloride from mixed chlorides of iron and nickel. Graham Marion Ernest, Beidler Edward A.) [Republic Steel Corp.]. Пат. США 2702738, 22.02.55

Для выделения $FeCl_2$ из смеси, содержащей $FeCl_2$ и $NiCl_2$, в нее добавляют металлич. Fe (в кол-ве, необходимом для взаимодействия со всем кол-вом $NiCl_2$) и вводят в реакционную зону с т-рой от 600° до т-ры кипения $FeCl_2$ (при данном давлении). Смесь выдерживается в этой зоне пока не закончится р-ция образования $FeCl_2$ с выделением металлич. Ni, отлагающегося на металлич. Fe, которое удаляют, получая чистый $FeCl_2$. Б. Т.

65575 П. Процесс выделения никель- и (или) кобальт-аммоний-сульфата из растворов, содержащих никель или кобальт или одновременно оба металла. Форуорд (Process for recovering nickel and/ or cobalt ammonium sulphate from solutions containing nickel and /or cobalt values. Forward Frank A.) [Sherritt Gordon Mines Ltd]. Канад. пат. 511442, 29.03.55

pH аммиачного р-ра, содержащего Ni или Co, доводят до 8—7,1, после чего подкисляют р-р H_2SO_4 до pH~4, осаждая соответственно $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$ или $Co(NH_4)_2(SO_4)_2$. При одновременном присутствии в р-ре Ni и Co pH с 8—7,1 снижают при помощи H_2SO_4 вначале до 6,2. При этом выделяется почти весь Ni (в виде $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$), практически свободный от Co. После отделения Ni к р-ру снова добавляют к-ту, доводя кислотность до pH 4, вследствие чего Co и оставшийся Ni осаждаются в виде $Co(NH_4)_2(SO_4)_2$ и $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$. При подкислении т-ру р-ров поддерживают ниже 57°. Л. Х.

65576 П. Низкотемпературное восстановление хлористого кобальта. Бейдлер (Low temperature reduction of cobalt chloride. Beidler Edward A.) [Republic Steel Corp.]. Канад. пат. 512103, 19.04.55

Твердый сухой $CoCl_2$, восстанавливают до металла сухим H_2 или газом, основную часть которого составляет H_2, при 265—365°. Восстановление начинается лишь при наличии катализатора — металлич. Co, добавляемого в кол-ве ⩾0,1% от веса $CoCl_2$. Предложен процесс, где в качестве катализатора добавляют ~16% металлич. Co. Катализатор получают непосредственно восстановлением $CoCl_2$ при т-ре выше 365°. Л. Х.

См. также: Окислы 65827. Соли 65763, 66017

УДОБРЕНИЯ

65577. Производство и применение органических и минеральных удобрений (유기—광물질 비료의 효과와 그의 제조 및 시비 방법, 선진 농업), Сондин нонон, 1956, № 1, 14—20 (кор.)

65578. Конференция по вопросам производства серной кислоты и фосфорных удобрений [Прага, февраль 1956 г.] (Konference o výrobě kyseliny sírové a fosforečných hnojiv. Kr.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 4, 168—170 (чеш.)

65579. Сера и серная кислота в промышленности удобрений США. Саукелли (Sulfur-sulfuric acid in the American fertilizer industry. Sauchelli Vincent), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 2, 38—40, 125, 127 (англ.)

Приведены данные о развитии произ-ва H_2SO_4 из природной серы, пиритов и т. д. камерным и контактным способами и о потреблении H_2SO_4 в пром-сти удобрений. Г. Р.

65580. Новые процессы, применяемые в США для производства удобрений. Грайндрод (New fertiliser processes in the U. S. Grindrod J.), Chem. and Process Engng, 1956, 37, № 3, 96—98 (англ.)

Приведен обзор процессов, разработанных Tennessee Valley Authority (TVA) — Управлением по индустриализации долины реки Теннесси (государственная организация) и в значительной части внедренных на з-де TVA в Мэскл Шоолс (Алабама) и на других з-дах США: произ-ва P, H_3PO_4, N—P — K-удобрений и др. продуктов, извлечение урана при произ-ве H_3PO_4 и фосфорных удобрений и др. Е. Б.

65581. Применение безводного аммиака с водой для орошения. Олдрич (The use of anhydrous ammonia in irrigation water. Aldrich D. G., Jr), Agric. Ammonia News, 1956, 6, № 1, 31, 33, 36, 38 (англ.)

Обзор методов и эффективности применения безводн. NH_3 в качестве удобрения с водой для орошения. Г. Р.

65582. Из опыта эксплуатации грануляционных башен. Кветков П. Г., Хим. пром-сть, 1956, № 1, 45—47

XUM

Описаны оборудование цеха гранулированной NH_4NO_3 Кемеровского азотнотукового з-да, применяемый технологич. режим, мероприятия для устранения неполадок и предупреждения коррозии, испытания защитных покрытий стенок башен. Г. Р.

65583. Грануляция и комкование известково-аммиачной селитры. Дембский (Granulacja i zbrylanie saletrzaku. Dębski Stefan), Chemik, 1955, **8**, № 10, 274—277 (польск.)

Изложены причины комкования известково-аммиачной селитры (ИАС). Склонность к комкованию зависит от температурных условий, содержания воды и пыли, размеров гранул, кинетики процесса кристаллизации и скорости охлаждения. Комкования можно избежать, применяя устойчивую кристаллич. форму NH_4NO_3 и уменьшая содержание H_2O в конечном продукте. Наибольшей способностью к комкованию обладает ИАС, получаемая башенным способом, вследствие неравномерного распределения NH_4NO_3 в зернах ИАС. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 55056. С. Я.

65584. Характерные особенности суперфосфатного завода в Опелузасе. Бурдье (Opelousas plant features unique design. Bourdier James A.), Farm Chemicals, 1956, **119**, № 2, 42—44 (англ.)

Описан з-д простого суперфосфата в Опелузасе (Луизиана, США) производительностью ~20 *т/час*. На з-де имеется конич. смеситель TVA, установленный над камерой Бродфильда, длина которой 10 *м*, ширина 1,8 *м*, высота 1,5 *м*. Флоридский фосфорит, измельченный до размера частиц 0,15 *мм* (90%), подается в смеситель весовым ленточным дозатором; 77%-ная H_2SO_4 поступает в смеситель через ротаметр по 4 трубам, заканчивающимся ниппелями. По 2 другим трубам с ниппелями в смесь фосфорита с к-той вбрызгивается вода, в кол-ве соответствующем разбавлению к-ты до конц-ии 68,5%. Е. Б.

65585. Производство фосфора и фосфорных удобрений в Индии. Сетх, Тхампи (The manufacture of phosphorus and phoshatic fertilizers in India. Seth M. L., Thampy R. T.), Chem. Age India, 1956, **7**, № 1, 29—40 (англ.)

Приведены соображения о целесообразности строительства в Индии одного или двух з-дов элементарного фосфора общей производительностью 15 000 *т/год* для переработки его в удобрения и другие продукты. Обсуждаются сырьевые и энергетич. ресурсы, потребности рынка, выбор метода, оборудования и площадки для строительства, капиталовложения и стоимость продукции. Е. Б.

65586. Из итогов опытной работы по изучению гранулированного суперфосфата. Найдин П. Г., Земледелие, 1954, № 7, 66—73

Приведены результаты полевых опытов с различными культурами на разных почвах с применением порошковидного и гранулированного суперфосфатов. Опыты установили эффективность гранулированного суперфосфата при различных способах внесения его в почву. Г. Р.

65587. О новых формах калийных удобрений. Баранов П. А., Кореньков Д. А., Земледелие, 1954, № 7, 56—65

Приведены результаты полевых опытов с различными культурами на разных почвах с применением К-удобрений со следующим содержанием K_2O (в %): каинит 10,5; калимагнезия необогащенная 18,7; калимагнезия шенит 30; сульфат калия 45,1; канамаг (K, Na, Mg) 31,5. Г. Р.

65588. К вопросу получения комбинированных удобрений сухим способом. Какабадзе В. М., Какабадзе И. Л., Тр. Груз. политехн. ин-та, 1955, № 5 (40), 24—29 (рез. груз.)

Проведены лабор. опыты по поглощению окислов N без предварительной сушки при т-рах от 20 до 500° обожженными (4 часа при 950°) доломитом (Д), известняком (оба в виде гранул 4 *мм*) и дефекационной грязью сахарного з-да, содержащей N, P и K; из последней после обжига получалась мелкодисперсная масса (М). Опыты проводили как с М, так и с гранулами (Г), приготовленными из теста после гашения М с последующей сушкой воздухом с т-рой 600°. Содержание N в насыщ. поглотительных массах достигало при оптимальной т-ре 300° для М 14%, Г и Д 12% и при 400° для извести 8,75%. Сообщаются также результаты опытов, проводившихся до проскока окислов N через поглотительные массы. Г. Р.

65589. Гранулирование удобрений с применением растворов мочевины и аммиака. Дженсен (Granulation with uramon ammonia liquors. Jensen Ove F.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 2, 45—46, 117—119, 121 (англ.)

Для выяснения возможности применения р-ров мочевины (М) при гранулировании смешанных удобрений проведены опыты на полузаводской установке производительностью 0,5 *т/час* и на заводской установке производительностью до 15 *т/час*, оборудованных аммонизатором-гранулятором, противоточной сушилкой и холодильником. N вводили в виде р-ров «урамон» фирмы Дюпон двух марок, содержащих соответственно (в %): М 32,5 и 43,3; карбамата NH_4 10,5 и 15,0; NH_3 32,2 и 24,1; воды 24,8 и 17,6. Для нейтр-ции свободного NH_3 (а при получении удобрения N — P — K 5—20—20 только для образования тепла) вводили 77%-ную H_2SO_4. Результаты опытов показывают, что р-ры М можно применять аналогично р-рам NH_4NO_3, изменяя лишь незначительно соотношения компонентов смеси. Даже при повышенных т-рах гранулирования М не гидролизуется и остается стойкой при условии охлаждения удобрений перед отправкой на склад. При гранулировании с применением р-ром М получают хороший выход гранул желательных размеров, прочности и рассеваемости; р-ции замещения, вызывающие при хранении слеживание продуктов, не протекают. Г. Р.

65590 К. Удобрения и их применение. Том 3. Органические удобрения. Бычковский, Стребейко, Максимов, Гурский, Терликовский (Nawozy i nawożenie. T. 3: Nawozy organiczne. Byczkowski Aleksy, Strebeyko Piotr, Maksimow Aleksander, Górski M., Terlikowski Feliks. Warszawa. Panstw. Wydawn. Roln. i Lešne, 1956, 415, 1 nlb. s., il., 32.50 zł) (польск.)

65591 Д. Поглощение нитрозных газов сухим способом с одновременным получением комбинированных удобрений. Какабадзе И. Л. Автореф. дисс. канд. техн. н., Груз. политехн. ин-т, Тбилиси, 1956

65592 П. Производство кормового дикальцийфосфата. Миллер (Production of feed grade dicalcium phosphate. Miller Ralph) [The Chemical Foundation, Inc.]. Пат. США 2728635, 27.12.55

Простой, обогащенный или двойной суперфосфат обрабатывают небольшим избытком воды. Нерастворившуюся при этом часть материала (остаток I), в котором соотношение $P_2O_5 : F$ меньше, чем в исходном природном фосфате и суперфосфате, отделяют от р-ра, обладающего бо́льшим соотношением $P_2O_5 : F$. К р-ру добавляют известь или известняк до pH 4—5 (4,5) для осаждения кормового $CaHPO_4$. Остаток I репульпируют разб. H_2SO_4 или H_3PO_4 для извлечения ранее нерастворившейся P_2O_5, снова отделяют остаток (оста-

ток II), а р-р используют для разбавления H_2SO_4, поступающей на разложение природного фосфата и получение суперфосфата. Остаток II промывают водой, которую затем направляют на разбавление к-ты, поступающей на репульпацию остатка I. Е. Б.

ПЕСТИЦИДЫ

65593. **Средства, отпугивающие дятлов.** Джерард, Крукшанк (Woodpecker repellent. Gerard John, Cruickshank Allan), Chem. Week, 1955, **77**, № 23, 53—54 (англ.)

Отпугивающие дятлов в-ва для защиты телеграфных и телефонных столбов должны быть безопасными, дешевыми, легко применимыми с помощью окрашивания или опрыскивания, совместимыми с консервантами древесины и обладать длительным действием. Без особого успеха испытано много в-в (креозот, пентахлорфенол, формальдегид, никотинсульфат и др.). К. Б.

65594. **Механизм действия фосфорорганических инсектицидов.** Спенсер (The mode of action of phosphorous insecticides. Spencer E. Y.), Chem. in Canada, 1955, **7**, № 10, 33—36 (англ.)

Фосфорорганич. соединения (**I**) и некоторые карбаматы (**II**) обладают антихолинэстеразным действием, образуя с холинэстеразой (**III**) комплексы. Комплексы **II** с **III** не стойки и разлагаются с выделением **III**. Комплексы **III** с **I** более стойки, причем р-ция не останавливается на образовании комплекса, а сопровождается фосфорилированием **III** и расщеплением **I**. Токсичность **II** находится в обратной зависимости от их способности к гидролизу. У **I** наблюдается прямая связь между скоростью гидролиза и антихолинэстеразной активностью. Скорость освобождения **III** из комплексов с **I** уменьшается с увеличением мол. веса алкильных радикалов, входящих в состав фосфорилирующей части молекулы. Между действием соединений, подавляющих **III** in vivo и in vitro, имеется разница, связанная с трудностью проникновения антихолинэстеразных в-в в живой организм и наличием в нем других ферментов. Предполагается, что новый фосфорорганич. инсектицид диптерекс в организме сначала дегидрохлорируется, а затем изомеризуется в 0,0-диметил-0-(2,2-дихлорвинил)-фосфат (ДДВФ), который, повидимому, и фосфорилирует **III**. К. Б.

65595. **Новый завод по получению пиретрума с целью исследования инсектицида [в Кении].**— (New pyrethrumplant to aid insecticide research.—), Clean. and Mainten, 1956, **4**, № 1, 51 (англ.)

65596. **Инсектицидные препараты ДДТ и ГХЦГ для применения в виде водных суспензий. Покровский Е. А.,** Сб. работ. науч. ин-та по удобр. и инсектофунгисидам, 1955, № 156, 201—209

Испытаны препараты, содержащие 4,5% ДДТ или 6,8% ГХЦГ, 10% сульфитного щелока и соответственно 85,5 и 83,2% каолина, на капустной тле *Brevicoryne brassicae* L. и яблоневой зеленой тле *Aphis pomi* De Geer (ЯТ), а также на гусеницах 3-го возраста капустной белянки *Pieris brassicae* L. (КБ). 100%-ная гибель гусениц КБ 3-го и 4-го возрастов наступает от обработки 44%-ной суспензией ДДТ, при конц-ии суммы изомеров 0,2%. Обработка 10—44%-ными суспензиями ГХЦГ менее эффективна. Обработка 0,1—0,2%-ными водн. суспензиями вызывает полную или почти полную гибель ЯТ, бахчевой тли *Aphis gossypii* Glov, открытых форм листовой филлоксеры *Dactylosphaera vitifolii* Fitch., гусениц яблоневой плодожорки *Laspeiresia pomonella* L. И. М.

65597. **Инсектицидные минерально-масляные эмульсии с добавками ДДТ и ГХЦГ. Покровский Е. А.,** Сб. работ Науч. ин-та по удобр. и инсектофунгисидам, 1955, № 156, 157—174

Дан обзор применения нефтяных масел в качестве средств борьбы с вредителями с.-х. растений. Испытаны эмульсии ДДТ и ГХЦГ на основе трансформаторного масла, веретенного масла (ВМ), дизельного топлива, скипидара и смеси ВМ и циклогексанона. Токсичность эмульсий ГХЦГ пропорциональна содержанию в них γ-изомера; токсичность эмульсий ДДТ пропорциональна не только содержанию в них 4,4′-изомера ДДТ, но и содержанию ДДТ в целом. Фитотоксичность масляных эмульсий увеличивается при введении в них ДДТ и **ГХЦГ**. Против тлей разных видов эффективны 0,5—1%-ные эмульсии **ГХЦГ** и 0,5—2%-ные эмульсии ДДТ. В большинстве случаев эмульсии **ГХЦГ** более активны. Приведен список групп вредителей, по отношению к которым эффективны минерально-масляные эмульсии ДДТ и **ГХЦГ**. Эмульсия ДДТ не придает привкуса плодам после обработки плодоносящих растений; эмульсия **ГХЦГ** не пригодна для обработки плодоносящих растений и их частей, идущих в пищу. Библ. 56 назв. И. М.

65598. **Потеря токсичности препаратами ДДТ и ГХЦГ при воздействии на них температуры и света.** Покровский Е. А., Белькевич В. И., Сб. работ Науч. ин-та по удобр. и инсектофунгисидам, 1955, № 156, 214—224

Изучен ход потери токсичности препаратами ДДТ и ГХЦГ в тонком слое на стекле под влиянием различных т-р. В качестве биоиндикатора во всех опытах употреблялся рисовый долгоносик *Calandra oryzae L.* Испытаны дусты ДДТ с содержанием суммы изомеров 6,7% и дусты **ГХЦГ** с содержанием суммы изомеров 11,3%, минерально-масляные эмульсии (ММЭ) с содержанием суммы изомеров ДДТ или ГХЦГ 20% и водн. суспензии порошкообразных препаратов с содержанием суммы изомеров 30%. Потеря токсичности ДДТ в дусте и суспензии за 15 дней при комнатной т-ре без освещения и при рассеянном дневном свете незначительна. В ММЭ токсичность ДДТ резко изменяется как в темноте, так и при рассеянном дневном свете. Через 4 дня гибель жуков упала до 60%, на 15-й день до 40%. Различные препараты **ГХЦГ** при комнатной т-ре в темноте и при рассеянном дневном свете быстро теряют свою токсичность. В дусте токсичность сохраняется без изменения первые 4 суток, через 15 дней токсичность дуста уменьшилась вдвое. Суспензия ГХЦГ полностью теряет токсичность через 10 суток, ММЭ через 4 суток вызывает гибель жуков на 50%. При действии т-ры $>25°$ резко и быстро снижается токсичность препаратов ДДТ и **ГХЦГ**. Наиболее устойчив дуст ДДТ; изменение токсичности его выразилось в замедленном действии: полная гибель жука наступила через 10 суток, вместо 4—6. При 30° через 15 суток дуст ДДТ вызывает гибель 70% жуков, при 40° 60%; при 50° токсичность дуста теряется полностью. Суспензия ДДТ при 25° через 4 суток теряет токсичность на 20%, при 30° наполовину, при 40° полностью. ММЭ ДДТ теряют свою токсичность при 25, 30, 40° через сутки от 33 до 50%, через 7 суток полностью. Увеличение нормы расхода препаратов незначительно задерживает процесс потери токсичности ДДТ. При 25—30° дуст **ГХЦГ** без освещения сохранил свою токсичность только в течение суток, при 40—50° дуст становится нетоксичным через сутки. 30%-ная суспензия ГХЦГ, разб. до конц-ии 0,3% ГХЦГ при 25 и 30°, теряет токсичность в течение суток на 50%, при 40° через сутки почти полностью. Дуст ДДТ после 3-часового облучения ртутной лампой в течение 10 дней учета вызывает гибель 80% жуков, после 5-часового 50% и 10-часового 20%. Суспензия соответственно вызывает гибель 70, 30 и 10% жуков ММЭ ДДТ теряет токсичность через 3 часа. При облу-

XUM

чении ртутной лампой дуста и суспензии ГХЦГ в течение 3 час. токсичность теряется соответственно на 70 и 80%. ММЭ ГХЦГ полностью теряет токсичность при облучении в течение 3 час. И. М.

65599. Уменьшение летучести линдановых препаратов для опрыскивания крупного рогатого скота путем добавления пленкообразующих веществ. **Хорнстейн, Мак-Грегор, Салливан** (Lowering the volatility of lindane cattle sprays by addition of film-forming material. Hornstein Irwin, McGregor W. S., Sullivan W. N.), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4**, № 2, 148—149 (англ.)

Безопасное кол-во линдана (I), примененного для опрыскивания крупного рогатого скота 0,05%-ной эмульсией, составляет 2 *г* на животное. Препарат, содержащий по 454 *г* I и смеси изомеров хлорированных терфенилов в 1 *л* метилэтилкетона, можно применять в кол-ве 20 *г* I на животное, так как летучесть I при этом значительно уменьшается. Эффективность препарата значительно выше, чем чистого I. Смертность мух была 100% через 4 недели после обработки препаратом, и только 20%— после обработки одним I. Конц-ия ГХЦГ в молоке коров через день после обработки препаратом I с хлорированными терфенилами составляла 8,4%, через 42 дня 0,1%, тогда как начальная конц-ия ГХЦГ в молоке после обработки чистым I была всего 0,85%, поэтому препаратом рекомендуется обрабатывать немолочный скот или скот, молоко которого идет для приготовления сыра. З. Н.

65600. Детоксикация ДДТ в зависимости от цитохромоксидазной активности в устойчивых и чувствительных комнатных мухах. **Перри, Сактор** (Detoxification of DDT in relation to cytochrome oxidase activity in resistant and susceptible house flies. Perry Albert S., Sacktor Bertram), Ann. Entomol. Soc. America, 1955, **48**, № 5, 329—333 (англ.)

Испытано 10 разновидностей устойчивых и неустойчивых к ДДТ мух (М). М анестезировали CO_2 и наносили 6,8 *μг* ДДТ в р-ре C_6H_6 на область грудной клетки, через 2 часа М споласкивали тремя порциями по 15 *мл* *н*-гексана для удаления непоглощенного ДДТ, растирали в ступке с безводн. Na_2SO_4, экстрагировали CCl_4, отфильтровывали, фильтрат упаривали до 10 *мл* и р-р хроматографировали на колонке, наполненной целитом-H_2SO_4. ДДТ и ДДЭ определяли колориметрич. методом Шехтера — Галлера (Schechter M. B., Haller H. L., J. Ind. Engng Chem., 1945, **17**, 704—709). Для определения цитохромоксидазной активности каждой разновидности и пола М гомогенизировали в холодном 0,03 *M* фосфатном буфере с pH 7,4, отделяли от крупных частиц и фильтрат разбавляли перед опытом в 5 раз. Энзиматич. активность определяли спектрофотометрически по Сактору (Sactor B., J. Econ. Entomol., 1950, **43**, 832—838; Biol. Bull., 1951, **100**, 229—243). Устойчивые М полностью превращают ДДТ в ДДЭ; чувствительные — частично. Не существует прямой зависимости между энзиматич. активностью и превращением ДДТ. Скорость абсорбции ДДТ различна для отдельных особей М. К. Ш.-Ш.

65601. Замещенные сульфанилиды как синергисты ДДТ. **Неман, Модьяно, Мер, Цвилих** (Substituted benzenesulphonanilides as synergists for DDT. Neeman M., Modiano A., Mer G. G., Cwilich R.), Nature, 1956, **177**, № 4513, 800—801 (англ.)

Синтезирована серия 4-хлоранилидов 4′-бромбензолсульфокислоты общей ф-лы: $BrC_6H_4SO_2 — N(C_nH_{2n+1})— —C_6H_4Cl$ ($n = 0—10$ и 12) (I), которые испытаны на синергич. активность с ДДТ против устойчивых к нему комнатных мух *Musca domestica vicina* Macq путем местного нанесения на муху 0,175 *μл* бензольного р-ра, содержащего 0,175 μ ДДТ и 0,0175 γ I. При применении одного ДДТ LD_{25}, LD_{50} и LD_{75} были соответственно 1,3, 5,7 и 20,1 γ на 1 муху. Испытуемый р-р дал следующие результаты (приведены кол-во мух, парализованных через 3 часа после обработки, в %, и смертность мух в % через 6 час. после обработки для I, где $n = 1—10$ и 12): 68 и 64, 62 и 81, 72 и 52, 31 и 57, 59 и 57, 57 и 62, 80 и 61, 60 и 52, 55 и 62, 30 и 22, 25 и 15, 12 и 15. Смесь I ($n = 0$) с ДДТ при коротком контакте с мухами дает 56% паралича, тогда как 1,1-*бис*-(*п*-хлорфенилэтан), высоко активный как синергист при длительном контакте, при коротком не эффективен. З. Н.

65602. Альдрин, дильдрин и эндрин. **Главер** (Aldrin, dieldrin and endrin. Glover P. M.), Assam Rev. and Tea News, 1955, **44**, № 7, 460, 462—464 (англ.)

Альдрин (I), дильдрин (II) и эндрин (III) испытаны против вредителей чая *Albizzia procera* и *A. odoratissima*. Наиболее подходящей формой препарата для обработки чая являются концентраты суспензий или эмульсий, содержащие 40% I, 50% II или 19,5% III. Дусты применяются в смеси с удобрениями, причем в этих условиях (в почве) нет разницы между остаточным действием I и II. Л. В.

65603. Испытания инсектицидов для борьбы с жуками на огурцах. **Гаррис, Матсумори** (Tests of insecticides for control of cucumber beetles in Ohio. Harries F. H., Matsumori Herbert), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 1, 131—133 (англ.)

Для борьбы с вредителями огурцов *Acalymma trivitatta* Mann. и *Diabrotica undecimpunctata* Mann. в лабор. и полевых опытах испытаны различные препараты на основе хлор- и фосфорорганич. инсектицидов. В лабор. опытах наиболее активными были (приведены инсектицид и смертность в %) против *B. trivitatta*: паратион 100, ЭПН 94, дильдрин 94, малатион 81, НПД 80, альдрин 69 и эндрин 59; против *D. undecimpunctata*: линдан 98, систокс 94, гептахлор 82, пертан 64. Хлордан, токсафен, дилан и изодрин мало эффективны. В полевых опытах наиболее активными были дусты паратиона, метоксихлора, ДДД и токсафена. З. Н.

65604. Результаты применения фолидола против насекомых, вредителей редьки. **Ифудзи, Нагасава** (大根菜類の害虫に對するホリドールの効果. 伊藤佳信. 永澤實), 應用昆蟲, Оё контю, 1953, **9**, № 1, 35—37 (япон.)

Опрыскивание редиса фолидолом (I) в конц-ии 1/1000 и 1/2000 приводит к почти полной защите корней растения от личинок *Phyllotreta strioleta* Fabr. и в значительной степени уменьшает вредное действие взрослых насекомых. I также стимулирует рост редиса. Кроме I, хорошо действует против личинок 1%-ный дуст ГХЦГ и ЭПН; менее активны и повреждают растения ДДТ и хлордан. Опрыскивание I в конц-ии 1/1000 и 1/3000 позволяет успешно бороться с *Oebia undalip* Fabr. Вредное действие препарата на растение не наблюдалось. Л. В.

65605. Влияние составных частей инсектицидов на японского жука. **Фостер** (The effect of ingredients in insecticides on the behavior of the Japanese beetle. Foster James R.), Econ. Entomol., 1955, **48**, № 6, 703—706 (англ.)

Проведены опыты по оценке отпугивающего или привлекающего действия различных в-в для японского жука *Popillia japonica* Newman. Результаты опытов показывают, что р-рители инсектицидов (различные нефтяные продукты) отпугивают жука. Инсектициды Вапон Д-43, ГХЦГ, метоксихлор, паратион и ТДЭ,

повидимому, также отпугивают жука. Прибавление р-рителей к ДДТ почти не влияет на поведение жука. Гипотеза о привлекающем действии ДДТ или других ингредиентов инсектицидных составов на японского жука не подтвердилась. К. Б.

65606. **Потеря воды насекомыми, обработанными пиретрумом.** Ингрaм (Water loss from insects treated with pyrethrum. Ingram Robert L.), Ann. Entomol. Soc. America, 1953, 48, № 6, 481—485 (англ.)

В качестве опытных насекомых использовались мухи *Musca domestica* L. и тараканы *Periplaneta americana* L. Обработка насекомых пиретрумом (I) вызывала потерю ими воды. Через 2 часа потеря для мух была в 2 раза, а для тараканов в 5 раз больше по сравнению с необработанными насекомыми. Различий в потере воды при контактном применении и внутрибрюшинном введении I не обнаружено. Вливание атропин-сульфата или прокаин-гидрохлорида перед обработкой I не предотвращало потерю воды тараканами. Определено кол-во CO_2, выделенного мухами. Различие в дыхании обработанных и необработанных мух не обнаружено. По мнению автора, потеря воды не может служить причиной смерти отравленных I насекомых. Е. А.

65607. **О токсичности современных пестицидов.** Уорд (How toxic are today's pesticides? Ward Justus C.), Pest Control, 1956, **24**, № 1, 9—10, 12 (англ.)

Приводятся литературные данные по токсичности инсектицидов и родентицидов для теплокровных и человека. К. Б.

65608. **Токсичность семи инсектицидов для канадской форели** *Salmo gairdnerii* (Richardson). **Мейхью** (Toxicity of seven different insecticides to rainbow trout *Salmo gairdnerii* (Richardson). Mayhew James), Proc. Iowa Acad. Sci., 1955, **62**, 599—606 (англ.)

На токсичность для канадской форели испытаны хлордан, гептахлор, альдрин, дильдрин (I), токсафен (II), метоксихлор и ДДТ в виде концентратов для эмульсий, смачивающихся порошков и дустов в конц-ии 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 и 1 *мг/л*. Наиболее токсичными оказались эмульсии I и II. З. Н.

65609. **Относительная токсичность фумигантных смесей при вдыхании.** Мак-Коллистер, Холлингсуэрт, Ойен, Роу (Comparative inhalation toxicity of fumigant mixtures. McCollister D. D., Hollingsworth R. L., Oyen F., Rowe V. K.), Arch. Industr. Health, 1956, **13**, № 1, 1—7 (англ.)

Изучена токсичность для теплокровных дихлорэтана (I), CCl_4 (II), дибромэтана (III) и фумигантных смесей (в скобках указано содержание I, II, III в смесях в %): даифум 75 (70,2, 29,8,—) (IV), дауфум EB-5 (29,2, 63,6, 7,2) (V) и дауфум EB-15 (19,6, 60, 20,4) (VI). При оральном введении острая токсичность LD_{50} (в *г* на 1 *кг* живого веса) фумигантов для крыс равна: I 0,68, II 2,92, III 0,14, IV 0,66, V 0,66, VI 0,29. Установлены безопасные для человека конц-ии ($1 \cdot 10^{-4}$ %) паров фумигантов, определенные соответственно при однократном воздействии в течение 7 час., 1 час. и 0,1 час., а также при ежедневном воздействии продолжительностью 7 час.: I 200, 1000, 3000, 100, II 50, 300, 3000, 25, III 50, 200, 800, 25, IV 50, 300, 3000, 25, V 100, 500, 3000, 50, VI 75, 300, 1500, 25, VII 75, 300, 1500, 25. Ю. Б.

65610. **Остаточная токсичность на продуктах сельского хозяйства после обработки пестицидами.** Ла-Ротонда (Azione residua dei trattamenti antiparassitari nei prodotti agrari alimentari. La Rotonda Carlo), Chimica e industria, 1953, **35**, № 1, 11—13 (итал.; рез. франц.)

Обсуждаются вопросы остаточной токсичности. С. И.

65611. **Исследования на животных** *п*-**хлорфенилфенилсульфона (сульфенон).** Хейзлтон, Кандзинс, Брус (Mammalian investigations on *p*-chlorophenyl phenyl sulfone (sulphenone). Hazleton L. W., Kundzins Walter, Bruce R. B.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 10, 836—841 (англ.)

Исследована токсичность сульфенона (I) для животных с целью установления допустимых конц-ий его в пищевых продуктах. I — белый кристаллич. порошок, почти нерастворимый в воде, не обладает запахом и вкусом. Токсичность технич. и чистого препаратов различна. LD_{50} (орально) (в *мг/кг*): технич. I для мышей равна 2700, I 3650; для крыс технич. I 1400, I 2000; при введении в брюшину LD_{50} технич. I для крыс 500, для мышей 1000; при введении в пищу белых крыс I в кол-ве 10, 100 и 1000 *мг/кг* в течение двух лет вес животных уменьшался только в последнем случае. Для собак токсична доза 100 *мг* в день, вводимая с пищей в течение длительного времени. I (1 *г/кг*) не действует на кожу кроликов и морских свинок. Однократное применение I на кроликах вызвало временное раздражение глаз. В тканях подопытных животных I не обнаружен. Опытами доказана безопасность I. К. Ш.-Ш.

65612. **Оценка допустимых остатков химикатов на фруктах и овощах.** Фейи (Calculation of tolerances of mixed chemical residues on fruits and vegetables. Fahey Jack E.), Agric. Chemicals, 1955, **10**, № 8, 37, 85 (англ.)

Предложены правила определения допустимых остатков хим. препаратов после обработки на фруктах и овощах. Допустимые конц-ии в частях на 1 млн. ДДТ 7; арсенат свинца 3,5; всех солей мышьяка 3,5; металлзамещенных дитиокарбаматов 7, токсафена 7, дильдрина 0,1. Е. А.

65613. **Фунгициды и закон Миллера для пестицидов.** Ранкин (Fungicides and the Miller pesticides chemicals law. Rankin W. B.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 2, 37, 101—102 (англ.)

Дополнение Миллера к закону о пестицидах делит все фунгициды на 4 группы: 1) слаботоксичные — S, известково-серный отвар; 2) более токсичные, но не оставляющие вредного для человека остатка на обработанных культурах — почти все соединения Cu; 3) токсичные, но маленький остаток которых достаточно безопасен для человека — каптан, динитро-*о*-циклогексилфенол, фербам, манеб, цинеб, цирам, глиодин и фигон; 4) токсичные — динитро-*о*-крезол, динитро-*о*-втор-бутилфенол и Hg-содержащие соединения. Применение соединений этой группы допустимо при условии отсутствия остатков на конечных продуктах. К этой же группе относятся антибиотики, применяемые на растениях, формальдегид, изотиоцианаты, четвертичные аммониевые основания, спергон, пентахлорфенолят натрия и тирам. К одной из первых групп должны быть отнесены дифенил и ортофенилфенол. Для каждого нового фунгицида, до его регистрации, должны быть определены его биологич. активность и токсичность остатка на продуктах. Применение каждого фунгицида установлено в определенное время года и в определенных конц-иях. С. И.

65614. **Изучение органических и медно-органических фунгицидов для борьбы с мильдью винограда, проведенное в 1955 г.** Бубаль, Вернь, Бобо (Essais de fongicides organiques et organo-cupriques dans la lutte contre le mildiou de la vigne effectués en 1955. Boubals D., Vergnes A., Bobo H.), Progr. agric. et vitic., 1956, **145**, № 3—4, 29—37 (франц.)

Сравнивается фунгицидное действие на мильдью винограда месульфана (N-метансульфонил-N-трихлорметансульфенил-4-хлоранилин), 2%-ной бордосской смеси, каптана, Cu- и Cu-органич. фунгицидов. К. Б.

65615. Исследования фунгицидов. I. Фунгицидная и системно-фунгицидная активность некоторых арилоксиалкилкарбоновых кислот. Фосетт, Спенсер, Уэйн (Investigations on fungicides. I. Fungicidal and systemic fungicidal activity in certain aryloxyalkanecarboxylic acids. Fawcett C. H., Spencer D. M., Wain R. L.), Ann. Appl. Biol., 1955, **43**, № 4, 553—568 (англ.)

Изучена системно-фунгицидная активность (СА) следующих 54 арилоксиалкилкарбоновых к-т: феноксиуксусной, 2-феноксипропионовой, 2-феноксимасляной (**I**), 4-феноксивалерьяновой, 5-феноксикапроновой (**II**), 6-феноксиэнантовой, 7-феноксикаприловый, 8-феноксинонановой, 9-феноксикаприновой, 10-феноксиундекановой, α-феноксипропионовой, α-феноксимасляной, α-феноксиизомасляной (**III**), 2-, 3- и 4-хлорфеноксиуксусных, 2 хлорфенокси-α-пропионовой, 2- 3- и 4-хлорфенокси-α-изомасляных, 2,3-,2,4-,2,5-,2,6-,3,4- и 3,5-дихлорфеноксиуксусных, 2,3-,2,4-,2,5-,2,6-,3,4- и 3,5-дихлорфенокси-α-изомасляных, 2М-4Х, 2-метил-4-хлорфенокси-α-пропионовой, 2-метил-4-хлорфенокси-α-изомасляной, 3-метил-4-хлорфеноксиуксусной, 2,4,5- и 2,4,6- (**IV**) трихлорфеноксиуксусных, 2,4,5- и 2,4,6-трихлорфенокси-α-изомасляных, 2,4,6-трихлорфенокси-α-пропионовой, 4-метил-2,6-дихлор- и 6-метил-2,4-дихлорфеноксиуксусных, 2,4,6-трибром- и 2,4,6-трииодфеноксиуксусных, 4-метил-2,6-дииодфеноксиуксусной, 2-метил-4,6-динитрофеноксиуксусной, 2,3,4,5,6-пентахлорфеноксиуксусной, 2,3,4,5, 6-пентахлорфеноксиизомасляной, 1- и 2-нафтоксиуксусных, 1- и 2-нафтокси-α-изомасляных и 2-нафтокси-α-пропионовой. Изучена также контактная фунгицидная активность 20 из этих к-т. Из этих соединений 4 к-ты, не повреждающие растения и обладающие СА против *Botrytis fabae* на фасоли и *Alternaria solani* на томатах, изучены детально. Соответствия между фунгицидной и СА не установлено. Рассматриваются возможные механизмы СА. СА **III** и **IV** в растениях фасоли и **IV** в растениях томатов зависит от сезонных факторов, тогда как действие **I** и **II** не связано с сезоном. К. Б.

65616. Испытание токсичности ртутьсодержащего фунгицида «гермизана» на домашних курах *Gallus gallus*. **Лёлигер** (Experimentelle Toxizitätsprüfung des quecksilberhaltigen Fungizides «Germisan» beim Haushuhn (Gallus gallus) Löliger Hans-Christoph), Z. Angew. Zool., 1955, 2, № 4, 453—455 (нем.)

Ежедневный прием 50—100 *мг* гермизана (**I**) в течение 31 дня безвреден для курицы. **I** применялся в водн. р-ре и с зерном, протравленным **I**. Однократная доза **I** в 1,0 *г* (30 *мг* Hg) вызывает тяжелое заболевание курицы без смертельного исхода. И. М.

65617. Применение стимуляторов роста в агрономии. Лоншан (Les applications agronomiques des substances de croissance. Longchamp R.), Scientia (Asso), 1955, **90**, № 12, 395—401 (франц.)

Описано применение 2,4-Д, 2М-4Х и 2,4,5-Т в качестве гербицидов, α-нафтилуксусной к-ты, гетероауксина и индолилмасляной к-ты для стимуляции корнеобразования трудно укореняющихся растений. Стимуляторы роста применяют также для прореживания цветения фруктовых деревьев, для предупреждения преждевременного опадения плодов, для получения бессемянных плодов томатов, огурцов, тыквы и арбузов. Изопропиловый эфир фенилкарбаминовой к-ты и гидразид малеиновой к-ты (**I**) употребляют для предупреждения прорастания картофеля. Ведутся работы по применению **I** для уменьшения потерь сахара при хранении сахарной свеклы. К. Б.

65618. Сочетание агротехнических и химических мероприятий в борьбе с корнеотпрысковыми сорняками. Воеводин А. В., Земледелие 1956, № 2, 122—124

Обработка посевов яровой пшеницы суспензией 2,4-Д в дозе 1,5 *кг/га* с добавкой 0,2% ОП-7 в сочетании с агротехнич. мероприятиями позволяет полностью очистить в течение 2—3 лет поля от таких корнеотпрысковых сорняков как осот полевой, осот голубой и клоповник крупковидный. К. Б.

65619. Гербициды и инсектициды, примененные в 1954 г. на злаках, бобах, брюкве и капусте. Черч (Weed-killers and insecticides used on cereals, peas, sweedes and kale, 1954. Church B. M.), Plant Pathol., 1955, 4, № 4, 131—133 (англ.)

В борьбе с сорняками на пшеничных, овсяных и других полях злаковых использовались 4-хлор-2-метилфеноксиуксусная, 2,4-дихлорфеноксиуксусная к-ты и 2-метил-4,6-динитрофенол. На полях бобовых культур применялся 2-*втор*-бутил-4,6-динитрофенол. Для борьбы с земляной блохой на посевах капусты и брюквы рекомендован ДДТ. Применение гербицидов и инсектицидов относится к районам возделывания культур. Е. А.

65620. Обработка продовольственного картофеля веществами, задерживающими прорастание. Исследование в Швеции в 1948—1954 гг. Эмильссон (Treating ware potatoes with sproutinhibiting chemicals. Research in Sweden 1948—1954. Emilsson Börje), Acta agric. scand., 1955, **5**, № 4, 390—406 (англ.)

Проведены опыты по изучению влияния 2,3,5,6-тетрахлор-1-нитробензола (**I**), изопропилового эфира N-фенилкарбаминовой к-ты (**II**), метилового эфира α-нафтилуксусной к-ты (**III**), α-метилнафтилметилового эфира (**IV**), фенилуретана (**V**) и гидразида малеиновой к-ты (**VI**) на прорастание картофеля, хранимого в разных условиях как в кучах, так и в хранилищах. Первые пять препаратов испытывались в виде дустов, **VI** в виде водн. р-ра диэтаноламиновой соли. **I** в дозах 3,3—4,5 *г* на 100 *кг* картофеля хорошо задерживает прорастание клубней, кроме того, **I** фунгистатически действует на *Fusarium*, вызывающий гниение картофеля. **II**, **III**, **IV** и **V** не влияют на грибок, тогда как **VI** вызывает некоторое усиление болезни. Весенняя обработка **II** (9—12 *г* на 100 *kг* клубней) дает лучшие результаты, чем осенняя. **III** в 2—3 раза менее активен, чем **I**. **II** в 10 раз активнее **I**. Равны по эффективности **III** и **IV**; **V** и **I**. Опрыскивание картофеля на корню за две недели до гибели стебля **VI** в дозе 2,5 *кг/га* хорошо задерживает прорастание клубней. Активность **I** и **VI** одинакова. **I**—**V** уменьшают физиологич. потерю веса, **VI** несколько повышает вес клубней. Проведены опыты по изучению влияния препаратов на варочные качества картофеля, а также действия препаратов в различных условиях хранения. К. Б.

65621 К. Химические средства защиты растений. Станкович, Остойич (Хемиска средства за заштиту биља. Станковић Александар, Остојић Немања. Београд, «Задружна књга, 1955, 176 стр., ил.) (серб.)

65622 К. ГХЦГ и инсектициды. Кулеша, Целинская (HCH i insektycydy. Kulesza J., Celinska D., Warszawa, PWT, 1955, 58 s., il., 4 zl. (польск.)

65623 Д. Инсектицид систокс и его действие на растительные ткани. Рюккер (Das Insektizid Systox in seiner Wirkung auf verschiedenartige Pflanzenzellen. Rücker Waltrauds. Diss phil., Wien, 1955, Maschinenschr), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 19, 15 (нем.)

65624 П. Инсектицидный препарат (Middel til bekaempelse af skadedyr, isaer mider) J. R. Geigy A.-G.). Дат. пат 79758, 22.08.55

Препарат содержит эфиры 4,4'-дихлорбензиловой к-ты общей ф-лы: $(C_6H_4Cl)_2C(OH)COOR$, где R — алкил с 1—3 С-атомами, преимущественно C_2H_5, C_3H_7 и *изо*-C_3H_7; применяется в виде 1—5%-ных дустов, 0,1—1%-ных суспензий, 0,05—0,5%-ных эмульсий и 1—5%-ных р-ров в углеводородах. К. Г.

65625 П. Новый состав для уничтожения насекомых с помощью фумигации. Фландерс (Nueva composicion fumigante para destruir insectos nocivos. Flanders John Stocks) Imperial Chemical Industries Ltd]. Мексик. пат. 55620, 21.07.55

Состав для фумигации содержит инсектицид, способный испаряться при нагревании, напр. ГХЦГ или ДДТ, а также NH_4NO_3 (I) и соль хромовой к-ты, сенсибилизирующую разложение I. При нагревании смеси, хотя бы и местном, происходит экзотермич. р-ция, вызывающая испарение инсектицида. К. Б.

65626 П. Приспособления для окуривания. Уолпол (Fumigating devices. Walpole J. L.) [Murphy Chemical Co., Ltd]. Англ. пат. 715812, 22.09.54

Приспособление состоит из оболочки, содержащей твердый самовозгорающийся состав (смесь горючего материала — сахароза, лактоза, крахмал, манитол, сорбитол или тиомочевина с выделяющими О в-вами: $KClO_3$, $NaClO_3$, KNO_3, $NaNO_3$), и герметично закрытого сосуда из нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы, желатины и горючего или летучего стекла с жидким, способным испаряться пестицидом (П), адсорбированным на инертном адсорбенте. Сосуд находится вне этого состава на перфорированной плитке и полностью или частично разрушается от тепла при сожжении этого состава, освобождая П. В качестве П применяются ТЭПФ, ГЭТФ, паратион (I), смеси I и метилпаратиона, β-бутокси-β-тиоцианодиэтиловый эфир, хлордан, никотин, пиретрум и шрадан, а также азобензол, ГХЦГ или ДДТ. В горючий состав можно включить способное испаряться в-во, напр. нафталин. Можно также добавлять модификатор, напр. мочевину. В. Ш.

65627 П. Пирофосфаты (Pyrophosphates) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 166353, 12.01.56

Метод приготовления несимметричного алкилового эфира тетраалкилдиамида пирофосфорной к-ты состоит в р-ции алкилгалоидортофосфата с алкиловым эфиром (алкил имеет короткую цепь) тетраалкилдиамида ортофосфорной к-ты. З. Н.

65628 П. Инсектицид. Жизен, Марго (Förfarande och medel för bekämpning av skadedjur. Gysin H., Margot A.), [J. R. Geigy A.-G.]. Швед. пат. 150523, 28.06.55

Инсектицид, помимо разбавителя и других добавок, содержит соединение общей ф-лы $RXP(X^1R^1)(X^2R^2)X^3$, где RX — остаток энольной формы замещ., не конденсированного гетероциклич. соединения с эндоциклич. энолизируемой кето- или тиокето-группой, R^1 и R^2— алкил, алкенил, алкоксиалкил, алкилмеркаптоалкил или галогеналкил, X^1, X^2 и X^3— О или S. К. Г.

65629 П. Пестицидные составы. Джеймсон, Саклинг (Pest control compositions. Jameson H. R., Suckling Ch. W.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 714845, 1.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6117 (нем.)]

Препарат для борьбы с нематодами содержит азид общей ф-лы: $R—CO—N_3$, где R — фенильный, фенокси-, метил- или нафтилрадикалы, которые могут содержать нитро-, алкил-, галоид-, алкокси-, арилокси- или циан-группы в качестве заместителей, а также наполнитель или разбавитель, напр. тальк или диатомит. Примеры: *п*- или *м*-нитро-, хлор- или метоксибензазид, β-нафтазид. З. Н.

65630 П. Пестицидные препараты (Pesticidal preparations) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 166383, 12.01.56

Состав для борьбы с болезнями растений содержит в качестве действующего начала одно или более соединений общих ф-л: $XRN — CS — NYR', RR'N — C(—SX) = NY$ и $RYN — C(—SX) = NR'$, где X — ацильная или галоидацильная группа, R и R'— H и углеводородный или галоидуглеводородный радикалы с общим числом атомов С в молекуле $\leqslant 9$. У—H, углеводородный или галоидуглеводородный радикалы, ацильная или галоидацильная группы. В-ва получают путем р-ции равномолекулярных кол-в трихлоруксусного ангидрида и тиомочевины в бензольном р-ре и перекристаллизовывают выпавшее в-во из спирта. З. Н.

65631 П. Паразитицидный состав. Кенага (Parasiticidal composition. Kenaga Eugene E.) [The Chemical Co.]. Канад. пат. 510499,1.03. 55

Состав для борьбы с насекомыми и клещами содержит диэтил-4-нитрофенилтиофосфат и 4-хлорфениловый эфир 4-хлорбензолсульфокислоты, а также тонкоизмельченный твердый носитель, диспергатор и смачиватель. К. Б.

65632 П. Инсектицидный состав, содержащий в качестве наполнителя отходы от очистки пшеницы (Insecticidal composition with a wheat dust carrier) [Pillsbury Mills, Inc.]. Англ. пат. 697516, 23.09.53.

Предложен инсектицидный состав, содержащий небольшое кол-во органич. инсектицида (пиперонилбутоксид, пиретрум и ротенон) и наполнителя в виде порошка, получающегося при очистке пшеницы до помола. Порошок проходит через сито 100 меш и содержит наружных оболочек $\geqslant 25\%$, воскоподобных в-в $\geqslant 2\%$ и эндоспермы $\geqslant 15\%$. К. Ш.-Ш.

65633 П. Соединения, содержащие серу. Гринвуд, Стивенсон, Гранем, Хиггонс (Sulphur containing compounds. Greenwood D., Stevenson H. A., Granham J. E., Higgons D. J.). Англ. пат. 713984, 18.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, 1411 (англ.)]

Патентуются соединения общей ф-лы $R'SCH_2R''$, где R' — фенил, незамещ. или содержащий один или более атомов Cl; R'' — фенил, содержащий один или более атомов Cl. Напр., *n*-хлортиофенол, *n*-хлорбензилхлорид и C_2H_5ONa в кипящем спирте дают *n*-хлорбензил-*n*-хлорфенилсульфид, $C_{13}H_{10}Cl_2S$, т. пл. 72°. Получены следующие сульфиды (I): фенил-*n*-хлорбензил-I, $C_{13}H_{11}ClS$, т. пл. 78°, *о*-хлорбензил-*n*-хлорфенил-I, $C_{13}H_{10}Cl_2S$, т. пл. 32°, *м*-хлорбензил-*n*-хлорфенил-I, т. кип. 172—175°/2 *мм*, 2,4-дихлорбензил-*n*-хлорфенил-I, $C_{13}H_9Cl_3S$, т. пл. 64—66°, *n*-хлорбензил-2,4,5-трихлорфенил-I, $C_{13}H_8Cl_4S$, т. пл. 76—77°. Названные продукты применяются в качестве акарицидов в садоводстве. Ю. В.

65634 П. Гермицидные продукты, содержащие иод, и способ их производства. Елинек (Produits germicides contenant de l'iode et procédé pour sa fabrication. Jelinek Charles F.) [General Aniline & Film Corp.]. Франц. пат. 1098785, 28.08.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 159, 161 (франц.)]

Гермицидные составы представляют собой р-ры небольшого кол-ва J_2 (1—30%) в большом кол-ве (99—70%) поверхностноактивного в-ва общей ф-лы: $HO(CH_2CH_2O)_a — (CH_2CHRO)_b — (CH_2CH_2O)_c$ (полиэтилен- и полипропиленгликоли), где R — алкильная группа, содержащая < 10 С-атомов, *b* — целое число от 2 до 50, *a* и *c*—целые числа в сумме от 8 до 100. К. Б.

65635 П. Фунгицид и бактерицид (Fungicide and bactericide) [Drung Houses of Aust. Ltd]. Австрал. пат. 166020, 1.12.55

Фунгицидный и бактерицидный состав содержит водн. р-р комплекса фенилмеркурацетата с NH_3, солью аммония, водн. р-ром амина или их смесями. З. Н.

65636 П. Фунгицид (Middel til bekaempelse af mikroorganismer, isaer svampe.). [N. V. Chemische Industrie Rids., Nederlandse Centrale Organisatie Voor Toegepastnatuurwetenschappelijk Onderzoek.]. Дат. пат. 79466, 27.06.55

Фунгициды, обладающие системным действием, содержат соединения роданина общей ф-лы: S—CS—NR——CO—C=Z (кольцо), где R — ароматич. остаток, в котором не менее чем один Н-атом замещен полярным атомом или полярной группой, содержащей двойную или тройную связь; Z—два одновалентных атома, или две одновалентных группы R′ и R″, или 2-валентная группа R′CR″, причем R′ и R″— Н, алкил или арил (одинаковые или различные). Фунгицид может содержать N, N′-фенил-*бис*-роданин и состоять из смеси ≥ 2 роданинов, действующих на различные виды микроорганизмов. Пример. 0,5 моля *п*-нитрофенилизотиоцианата и 0,5 моля тиогликолевой к-ты в 1000 *мл* 50%-ного C_2H_5OH кипятят 90 мин. и отделяют выпавший при охлаждении желтый осадок N-(*п*-нитрофенил)-роданина, т. пл. 213—214° из сп.; выход 85%. Описаны способы получения N-(*п*-хлорфенил)-роданина, т. пл. 137°, *п*-фенилен-*бис*-роданина и N-(*п*-нитрофенил)-5-бензилиденроданина, т. пл. 220°. Описанные препараты применяют в виде дустов или р-ров. К. Г.

65637 П. Защита волокна от микроорганизмов и грибов и способ его обработки (Fibres protégées contre les microorganismes et les champignons et leur procédé de traitement.). [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1088059, 2.03.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 176 (франц.)]

Способ, применимый к натуральному волокну из целлюлозы, регенерированному волокну, а также к волокну, состоящему из сложных азотсодержащих полимеров и обладающему аналогичными целлюлозному волокну свойствами, заключается в пропитке волокна солями или комплексом фенолов и азотсодержащих полимеров, родственных волокну. Эти последние могут быть продуктами конденсации соединений, содержащих, по крайней мере, одну группировку атомов =N—C(=N)N-или цианамидную группу с альдегидами, возможно в присутствии растворимых солей азотсодержащих соединений основного характера, или, исходя из цианамида или его полимеров, путем нагревания и удаления аммиака. Пропитка осуществляется растворением или разбрызгиванием азотсодержащих полимеров и фенолов с фунгицидными и бактерицидными свойствами, связанных между собой в возможно более высокой степени. Л. В.

65638 П. Бактериостатические и фунгицидные растворы для задержки порчи и разложения пищевых продуктов. Франдсен (Soluciones bacteriostáticas y fungicidas para retardar la deterioración y descomposición de materia orgánica. Frandsen Lawrence) [Washington Lab., Inc.]. Мексик. пат. 55647, 21.07.55

Бактериостатический и фунгицидный р-р содержит 7,5—9 ч. фумаровой к-ты, 6 ч. бензойнокислого Na, 2,5 ч. H_3BO_3 и ≤32 000 ч. воды. Указанный р-р защищает пищу от разложения. К. Б.

65639 П. Тетрагидрофуриловый эфир 2М-4Х. Скотт (Tetrahydrofurfuryl ester of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid. Scott Robert C.). [Pittsburgh Coke & Cemical Co.]. Пат. США 2728653, 27.12.55

Гербицидный состав содержит в качестве действующего начала тетрагидрофуриловый эфир 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной к-ты в фитотоксичной конц-ии. З. Н.

См. также: Инсектициды: синтез 64996—64998; анализ 65358, 65360, 65361, 65381; токсикология 19705Бх; действие электронного излучения 67018; привлекающее в-во 19262Бх. Бактерициды и фунгициды: получение 66189, 66215; анализ 65363; 18790Бх, 18791Бх; обеззараж. воды 65904; консервир. древесины 66824; стерилизация пищевых продуктов 67009—67017, 67094, 67177. Регуляторы роста: получение 66224; механизм действия 19178Бх; действие 19243Бх, 19246Бх; задержка прорастания клубней 67092Бх; инактивация 19242Бх; антагонист ауксина 64883

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

65640. Автоматический разрыв струи рассола для ртутных ванн. Капустин М. А., Сб. предложений по экономии электр. и тепл. энергии, премир. на 8-м Всес. конкурсе. М.—Л., 1955, 260—262

Предлагается питатель рассола (Р) для хлорных электролизеров с Hg-катодом. Питатель состоит из двух камер (К), расположенных одна над другой, причем верхняя К разделена вертикальной перегородкой (не доходящей до крышки К) на два отделения, каждое из которых сообщается с нижней К посредством сифона. Р, подаваемый из питательной трубки, расположенной над перегородкой в верхней К, с помощью наклонного щитка направляется в одно из отделений К. По достижении определенного уровня Р через сифон быстро перетекает в нижнюю К, при этом струя Р сбивает вниз расположенную горизонтально в нижней К совкообразную коробку, рычажно соединенную с направляющим щитком в верхней К. Вследствие этого Р из питательной трубки направляется в другое отделение верхней К. Предложенное устройство позволяет снизить утечку тока до 6 *ма*. С. К.

65641. Некоторые важные вопросы, касающиеся электролиза цинка. Макуц (Unele probleme importante de l electroliza zincului. Makutz Alois), Metalurgia si constr. mas., 1956, **8**, № 2, 64—66 (рум.)

Приведена диаграмма изменения выхода по току Zn в зависимости от роста кислотности электролита, полученная для D = 330 *а/м*² при т-ре 30—40°, показывающая, что оптимальная кислотность электролита составляет для указанных условий 80 *г/л*. Использование перфорированных анодов, обеспечивающих горизонтальную циркуляцию электролита, а также подвод электролитов в ванну через боковые желоба, расположенные перпендикулярно к анодам, позволило улучшить циркуляцию электролита. Я. М.

65642. Гальваностегия в Западной Германии. Часть II. Цеха гальванопокрытия, электрополирования, химического полирования, процессы и растворы. Пинер (Electroplating in Western Germany. Part II. Electroplating, electropolishing and chemical polishing plant, processes and solutions. Pinner R.), Electroplat and Metal Finish, 1955, **8**, № 8, 277—283, 286 (англ.)

Обзор современных методов нанесения гальванопокрытий. Часть I см. РЖХим, 1956, 33078. Е. З.

65643. Профилографический метод исследования качества поверхностей электроосажденных металлов. Гнусин Н. П. В сб.: Методы и средства определения чистоты поверхности в машиностроении. М., Машгиз, 1955, 177—180

С помощью профилографич. исследования гальванич. осадков Cu и Zn показано, что опорная кривая микропрофиля удовлетворяет ур-нию нормального распре-

XUM

деления Гаусса. В качестве основного критерия степени шероховатости гальванич. осадков предлагается средняя объемная высота шероховатого слоя h_0, т. е. высота, которую получил бы материал, находящийся в шероховатом слое после идеального сглаживания. Приведен способ определения h_0 по профилограмме. С. К.

65644. О механизме электролитического и химического полирования металлов, в частности никеля. Маху, Рагеб (Über den Mechanismus des elektrolytischen und chemischen Polierens von Metallen, insbesondere des Nickels. Machu Willi, Ragheb Adly), Z. Metallkunde, 1956, **47**, № 3, 176—183 (нем.; рез. англ.)

Исследовалось анодное поведение х. ч. Ni в электролитах, применяемых в производственной практике. Состав электролитов (%): (I) H_2SO_4 (уд. в. 1, 84) 33, глицерин 33, H_2O 34; (II) H_3PO_4 (уд. в. 1,7) 60, H_2SO_4 (уд. в. 1,84) 20, 20. Режим электрополировки в I электролите: т-ра 35°, $D_а$ 11—22 *а/дм²*, время 10 сек.; во II электролите: т-ра 60°, $D_а$ 80 *а/дм²*, время 5 мин. Изучалось влияние плотности тока, т-ры ванны, времени электрополировки на процесс анодного растворения Ni в указанных электролитах, а также снимались кривые потенциал — время без наложения тока и кривые потенциал — время при различных значениях плотности анодного тока. О процессе анодного окисления Ni в процессе электрополировки и о пористости образующейся окисной пленки судили по величине «времени пассивирования», которая определялась путем анодной поляризации исследуемых образцов в р-ре, содержащем 100 *г/л* $NiSO_4$ при определенной плотности тока (от 10 до 20 *ма/см²*). Пористость окисной пленки на никелевом образце, подвергавшемся электрополировке при различных режимах, определялась по ф-ле Мюллера — Маха: $\lg F_A = (\lg t_p - \lg B + n \lg i_0) / n$, где F_A — пористость пленки, i_0 — начальная плотность тока (*а/дм²*), t_p — время пассирования (сек.), B и n — константы, причем $B = 2{,}0$, $n = 2{,}15$. Показано, что в процессе электрополировки на поверхности Ni образуется окисная пленка, пористость которой зависит от режима (т-ра, плотность тока, время). Электрополировка имеет место лишь при миним. значении пористости окисной пленки, причем Ni вследствие наличия на нем пассивной пленки переходит в р-р в виде ионов более высокой валентности (максим. валентность 3,96). Более быстрое удаление пиков на шероховатой поверхности происходит потому, что пористость окисной пленки на пиках больше, чем в углублениях. Вследствие этого на пиках устанавливается более высокая эффективная плотность тока, что ведет к их преимущественному растворению. По мере уменьшения высоты неровностей пористость на них уменьшается и в конечном счете начинается равномерное снятие поверхностного слоя металла, ведущее к получению блестящей и ровной поверхности. П. Щ.

65645. Электрохимическая и химическая полировка металлов. Силман (Metal brightening. Silman H.), Metal Ind., 1956, **88**, № 6, 105—108, 111 (англ.)

Обзор методов электрополировки нержавеющей и хромистой стали, а также хим. полировки и электрополировки Al и его сплавов с Mg. Дана характеристика ряда электролитов, имеющих промышленное применение; приведены их состав и режим работы. Библ. 8 назв. С. К.

65646. Исследование электрополировки углеродистых сталей. Тиранская С. М., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 4, 125—138

Исследовалось влияние микроструктуры сталей (Ст. 10—10, Ст. 3, Ст. 45, Ст. 55, Ст. 65, ст. У7, Ст. У8, Ст. У10) с содержанием 0,1—1,1% С, армко-железа и эвтектич. белого чугуна на процесс электрополировки в двух различных по составу сернофосфорнохромовокислых электролитах. Установлено, что наиболее легко полируется однородная структура (феррит, перлит, ледебурит), причем для нее потери веса, величины относительного сглаживания и предельного тока, при котором наступает анодная пассивность, получаются наименьшими, а анодная поляризация наибольшая. Наиболее трудно полируется максимально неоднородная структура (50% перлита и 50% феррита). Термообработка, способствующая получению однородной структуры, облегчает процесс электрополировки. П. Ш.

65647. Анодирование алюминиевых и дуралюминовых деталей. — (Электрохимическа оксидация (анодиране) на алуминиеви и дюралови детайли. —), Рационализация (Бълг.), 1956, **6**, №3, 20—22 (болг.)

65648. Анодная обработка алюминия и его сплавов в промышленных условиях. Ванден-Берг (Commercial anodic surface treatments for aluminum and its alloys. Vanden-Berg R. V.), Plating, 1956, **43**, № 2, 221—232 (англ.)

Обзор. Библ. 40 назв. П. Щ.

65649. Обработка поверхности алюминия в кустарных мастерских и на промышленных предприятиях. Хегман (Oberflächenbehandlung von Aluminium im Handwerk und in industriellen Werkstätten. Hegmann W.), Aluminium (ВДР), 1956, **32**, № 5, 266—269 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются вопросы очистки, травления, обезжиривания, хим. полировки, механич. обработки (шлифование, полирование, матирование, опескоструивание) и окраски Al и его сплавов. П. Щ.

65650. Электроосаждение меди из щелочного нецианистого электролита. Полукарова Т. П., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1955, № 4, 143—146

Изучено влияние солей аммония на катодный процесс при электроосаждении Cu из щел. нецианистых электролитов. Показано, что они не изменяют общего характера катодного процесса и оказывают благоприятное влияние на работу щел. нецианистой ванны: устраняется осаждение из р-ра Cu_2O при сохранении положительных свойств этого электролита. Осадки Cu из электролита с добавкой NH_4NO_3 получаются блестящие, плотные, мелкокристаллич. и хорошо сцепляющиеся. Снижение выходов по току, вызванное NH_4NO_3, устраняется одновременным введением в электролит $(NH_4)_2SO_4$. В качестве электролита для осаждения Cu на Fe- и стальную поверхность рекомендуется электролит состава в (*моль/л*): $CuSO_4$ 0,2, $C_3H_8O_3$ 1,0, NaOH 2,0, NH_4NO_3 0,20, $(NH_4)_2SO_4$ 0,25. З. С.

65651. Исследование электродных процессов при электролизе щелочных нецианистых медных электролитов. Полукарова Т. П., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1955, **9**, № 4, 146—154

Изучено влияние состава р-ра (конц-ии Cu, NaOH и глицерина, природы аниона) и D на катодную и анодную поляризацию, выход по току и качество осадков при электроосаждении Cu из щел. нецианистых электролитов. Показано, что катодная поляризация имеет значительную величину и увеличивается с конц-ией глицерина. Кривые потенциал — D имеют ряд перегибов и участков, соответствующих протеканию различных процессов. При низких плотностях тока Cu^{+2} восстанавливается до закиси Cu, которая включается в осадок, так как выход по току значительно превышают 100%, и осадки Cu при этом получаются окрашенными в различные цвета. При повышении D на катоде разряжаются купритные ионы. По мнению автора, катодная поляризация имеет хим. характер. Анодная поляризация невелика. При высокой D осадки Cu-

получаются темного цвета и со значительным кол-вом пор, выход по току < 100. Для получения окрашенных в различные цвета Cu-покрытий (в зависимости от т-ры и времени электролиза) пригодны электролиты следующего состава (в *моль/л*): 1) $C_3H_8O_3$ 0,5, $CuSO_4$ 0,1 и NaOH 2; 2) $C_3H_8O_3$ 1,0, $CuSO_4$ 0,1, NaOH 2 + Na_2SO_4 0,2. $D = 0{,}3$ *ма/см²*. При 30—35° получаются светлые тона окраски, при 20—25° — более темные. Осадки блестящие и не изменяются при хранении. З. С.

65652. **Меднение стали в пирофосфатном электролите. Несмеянова К. А., Никонова Т. А.,** Тр. н.-и. ин-та хим. пром-сти, 1954, вып. 1, 40—71

Рассматриваются свойства пирофосфатного электролита и зависимость катодного и анодного процесса от различных факторов (состава р-ра и режима электролиза). Исследовано влияние состава электролита, D, перемешивания, т-ры, добавок к электролиту на качество и свойства Cu-осадков. Изучена также устойчивость электролита и его рассеивающая способность. Показано, что из пирофосфатного электролита можно получать плотные, мелкокристаллич., хорошо сцепляющиеся со стальной основой осадки Cu. Описан ряд технологич. особенностей процесса. Разбираются возможные неполадки при работе и способы их устранения. З. С.

65653. **Общие замечания о никелировании. Часть II. Гюнтер** (Allgemeine Betrachtungen über die Vernicklung — II. Teil. Günther H.), Fertigungstechnik, 1956, 6, № 3, 139—143 (нем.)

Обзор применяемых блескообразующих добавок. Библ. 79 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 47672. М. М.

65654. **Анализ растворов для электроосаждения. 2. Определение борной кислоты в присутствии никелевых и аммонийных солей. Верма, Агравал** (Analysis of electroplating solutions. 2. Estimation of boric acid in the presence of nickel and ammonium salts. Verma M. R., Agrawal K. C.), Electroplat. and Metal Finishing, 1954, 7, № 11, 403—404, № 12, 458—459 (англ.)

Описан метод определения кол-ва H_3BO_3 в никелевом электролите в присуствии солей Ni и NH_3. К р-ру добавляется избыток формальдегида и щавелевокислый калий и производится титрование до определенного pH. При этом нейтрализуется вся свободная к-та и к-та, получающаяся из солей NH_3 по р-ции: $4NH_4Cl + 6HCHO \rightarrow C_6H_{12}N_4 + 4HCl + 6H_2O$. Титрование производится двумя порциями. В первой порции титрование ведется в присутствии красного индикатора бром-тимол-синий-фенол до голубого окрашивания. Ко второй порции добавляются маннит и фенолфталеин в качестве индикатора и титрование производится до фиолетового окрашивания. Разность между объемами щелочи, пошедшими на титрование в двух порциях, соответствует кол-ву H_3BO_3. Отмечается, что точность анализа составляет $\pm 2\%$. Анализ производится очень быстро по сравнению с ранее применяющимся методом дистилляции H_3BO_3 или предварительного разрушения солей NH_3 и осаждения Ni-солей. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 39856. З. С.

65655. **Черное никелирование. Маринаро, Пакман** (Black nickel plating. Marinaro A. T., Packman Louis), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood, N. J. Finisch. Pudl. Inc., 1955, 338—339 (англ.)

Осадок Ni черного цвета служит для декоративного покрытия и подслоем на железных изделиях под Zn, латунь, Cu, Cd или обычный Ni. Он улучшает коррозионно- и износостойкие свойства покрытия. Толстые осадки Ni черного цвета в практике не применяются, так как они хрупки, порошкообразны и отслаиваются. Черное никелирование проводится в ваннах состава (в *г/л*): 1) $NiSO_4$ 80—96; тиоцианат Na 32—48, $ZnSO_4$ 32—40, Na_2SO_4 или $(NH_4)_2SO_4$ 16—32; 2) (для никелирования Al) $NiSO_4$ 102; тиоцианат Na 80, $ZnSO_4$ 48, $Pb(CH_3OO)_2$ 12; 3) (для никелирования в автоматах) $NiCl_2$ 72; NH_4Cl 72, NaCl 24, $ZnCl_2$ 12, сегнетова соль 12. Т-ра 25—50°, напряжение 0,75—1,5 *в*, D_k 0,1—0,2 *а/дм²*, аноды Ni и (или) уголь. Л. П.

65656. **Железнение. Скитеро** (Iron plating. Squitero Almo D.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 305—311 (англ.)

Описаны различные ванны для железнения, в том числе борфтористая состава (в *г/л*): Fe $(BF_4)_2$ 590, Fe 144, HF 10, H_3BO_3 43, NaCl 10. Железнение ведется при 60—80°, pH 3—3,7, напряжении на ванне 2—6 в, D_k 2—9 *а/дм²*; отношение анодной и катодной поверхностей составляет 1 : 1. Катодный выход по току 93—97%, анодный 99—102%. При механич. перемешивании можно применять более высокие D. Аноды из чистого Fe должны быть защищены анодными чехлами. Ванна имеет высокую рассеивающую способность. Описан способ приготовления электролита. Обычно электролит в процессе работы фильтруется через слой активированного угля. Р-р может быть также очищен проработкой при низких D 0,3—0,5 *а/дм²*. От органич. примесей, являющихся причиной образования питтингов, освобождаются путем непрерывного фильтрования р-ра через слой активированного угля. pH корректируется периодич. добавками HBF_4. Значения pH выше рекомендуемых приводят к образованию темных хрупких осадков и к сильной коррозии, а значения pH ниже рекомендуемых приводят к уменьшению выхода по току на катоде. В электролите желательно присутствие небольших кол-в Fe^{3+} (1—3 *г/л*). Присутствие NaCl (7,5—15 *г/л*) приводит к образованию более пластичных осадков без трещин и питтинга. Л. П.

65657. **Электроосаждение на ржавую поверхность железа. Часть II. Осаждение хрома. Латиф, Кхундкар** (Electro-deposition on rusted ir on surface. Part II — deposition of chromium. Lattif Abdul, Khundkar M. H.), Pakistan J. Sci., 1954, 6, № 4, 107—111 (англ.)

Изучены условия электроосаждения Cr на электролитически травленую ржавую поверхность Fe, в частности, влияние конц-ии CrO_3 и т-ры на выход по току (ВТ) и качество Cr-осадка. Показано, что оптимальные условия электроосаждения Cr следующие: конц-ия CrO_3 200—250 *г/л* при т-ре 50°, $D_k = 20$—25 *а/дм²*. При этих условиях ВТ составляет 16%, а скорость наращивания Cr—0,020 *мм/час*. При уменьшении конц-ии CrO_3 и увеличении D или уменьшении т-ры ВТ можно повысить, но при этом ухудшается качество Cr-осадка. Часть I см. РЖХим, 1956, 10378. З. С.

65658. **Новые тенденции в области хромирования.** — (Neuere Entwicklungstendenzen auf dem Gebiete der Chromabscheidung. —), Metalloberfläche, 1953, 5, № 12, B189 (нем.)

Приводится состав саморегулирующихся ванн для хромирования, отличающийся добавкой в ванну $SrSO_4$ и K_2SiF_6 в качестве катализаторов, и даются некоторые указания по их составлению. См. также РЖХим, 1956, 43876. П. Ф.

65659. **Хромирование цилиндров для глубокой печати. Шлитген** (Verchromung von Tiefdruckzylindern. Schlittgen Winfried), Polygraph, 1955, 8, № 10, 326—327 (нем.)

65660. **Современное гальванопокрытие массовых деталей. Часть III Нейман** (Moderne Massengalvanisierung. Teil III. Neumann A.), Metallwaren Ind. und Galvanotechn. 1955, 46, № 2, 54—58 (нем.)

Обсуждается связь D_k, времени выдержки, катодного

выхода по току, размера и веса деталей при нанесении на массовые детали покрытия определенной толщины в пределах узкого допуска в колоколах или барабанах. Часть II см. РЖХим, 1956, 33098. В. З.

65661. Измерение твердости гальванических покрытий II. Кейль, Маркле (Härtemessungen an galvanisch erzeugten Schichten. II. Keil Albert, Merkle Elisabet), Metalloberfläche, 1954, **8**, № 9, A 129—A131 (нем.)

Установлено, что при глубине отпечатка составляющей меньше <10% от толщины Rh-покрытия величины твердости по Виккерсу и фактич. твердость, измеренная на микротвердомере, совпадают. С целью установления зависимости между твердостью покрытия и рассеивающей способностью электролита проводилось осаждение Ag из цианистой ванны с добавками тартрата свинца и щелочи. Применялся изогнутый латунный катод. Сопоставление результатов спектрального анализа и определений твердости покрытия показало, что по мере удаления исследуемых участков катода от анода происходит уменьшение твердости покрытия, сопровождающееся соответствующим уменьшением содержания в покрытии Pb. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 18856. Е. З.

65662. Измерение перенапряжения электролиза при производстве алюминия. Пьонтелли, Монтанелли (Misure di sovratensione nella elettrolisi per la produzione di alluminio. Piontelli R., Montanelli G.), Alluminio, 1956, **25**, № 2, 79—84 (итал.; рез. исп., англ., франц., русс.)

65663. Электролиз расплава треххлористого висмута. Грузенский (Fusion electrolysis of bismuth trichloride. Gruzensky Paul M.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 3, 171—173 (англ.)

Изучен процесс электролитич. получения Bi из расплавленных солей. Показано, что Bi осаждается на катоде при электролизе эвтектич. смеси $LiCl + KCl$, содержащей $BiCl_3$. Т-ра $\sim 400°$, $D \sim 26—30$ *а/дм*². Выход по току 96%. Анод и катод — из графита. Металл получается в жидком состоянии. Потенциал разложения Bi для эвтектич. смеси $LiCl + KCl$, содержащей 33 вес.% $BiCl_3$, при 420° составляет 0,89 *в*. Осадок содержит 0,05% Cl_2. Анодного эффекта не наблюдалось. З. С.

65664 К. Гальванические элементы. Пешть (Galvánelemek. Pesty László. Budapest, Müszaki Kiado, 1955. 278 l., 33, 50, Ft) (венг.)

65665 П. Диафрагма для гальванических элементов. Уиллинганз (Electro chemical cell diaphragm. Willihnganz Eugene) [Gould-National Batteries, Inc.]. Канад. пат. 515523, 9.08.55

Пористая диафрагма для гальванич. элементов, состоящая из лигнино-целлюлозной основы с пленкой в виде слоя пластицированного винилиденхлорида и кислотостойкого порошкообразного материала. В качестве варианта предлагается диафрагма для аккумуляторных батарей, состоящая из основного слоя обработанного едким натром лигнино-целлюлозного материала и пленки из смеси пластицированного винилиден-хлорида с порошкообразным кремнистым наполнителем; оба слоя вместе обладают пористостью. Вместо кремнистого наполнителя может быть применена инфузорная земля. З. Л.

65666 П. Способ и приспособление для одновременного проведения нескольких электрофоретических разделений. Свенссон, Пешсон (Sätt och anordning för samtidigt utförande av ett flertal elektroforetiska separationer. Svensson S. H., Persson K. G. A.) [LKB-Produkter Fabriks AB)]. Швед. пат. 150466, 28.06.55

Патентуется метод одновременного разделения нескольких проб в одном общем электролите путем электрофореза, характеризующийся тем, что каждую из этих проб помещают в одно из изгибов колена вертикальных частей змеевидной трубки, а поверх нее наливают электролит таким образом, чтобы против каждого из испытуемых проб образовалась горизонтальная, граничащая с ним поверхность, а также тем, что через все секции змеевидной трубки одновременно пропускается постоянный ток. М. Г.

65667 П. Процесс разделения изотопов. Мадорский. Брюэр (Process for the separation of isotopes. Madorsky Samuel Leo, Brewer Aubrey K.) [Government of the United States, as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Канад. пат. 512273, 26.04.55

Для получения продукта, обогащенного ионами K^{39}, через водн. р-р K_2SO_4, содержащий ионы K^{39} и K^{41}, пропускают постоянный ток. Анодное пространство (АП) отделено от катодного пространства (КП) пористым материалом (напр., пористым стеклом или алундом). При этом ионы K^{39} и K^{41} двигаются к катоду, SO_4^{2-} — к аноду, электролит вблизи катода становится слегка щел., а вблизи анода — слегка кислым. Для нейтр-ции к АП добавляют р-р KOH, а к КП — р-р H_2SO_4, причем объем H_2SO_4 больше, чем объем KOH, так что возникает движение электролита в направлении, противоположном движению ионов K^{39} и K^{41} под действием электрич. тока, а скорость движения жидкости занимает промежуточное значение между скоростями, с которыми двигаются ионы K^{39} и K^{41}. В результате ионы K^{39} концентрируются в КП, а ионы K^{41} выносятся обратно из КП. Электролит, обогащенный ионами K^{39}, отбирается из КП. В. Ш.

65668 П. Электролизер. Беннетт, Принс, Эдуардс (Electrolytic cells. Bennett Alfred, Prince Donald H., Edwards George E.). [Imperial Chemical Indstries Ltd]. Канад. пат. 509961, 8.02.55

Патентуется хлорный электролизер (Э) с горизонтальным Hg-катодом. Аноды прикрепляются посредством вертикальных стержней к двумя штангам, расположенным над крышкой Э параллельно его длинной стороне. Продольные штанги жестко соединены с поперечными брусьями. Величина зазора между брусьями и крышкой, а следовательно, и положение группы анодов в Э регулируются установочными гайками на распорных болтах, с помощью которых концы поперечных брусьев укрепляются на крышке Э. Материалом для уплотнения анодных стержней в крышке служит хлорпреновый каучук. С. К.

65669 П. Получение неорганических соединений. Лофтхаус (Production of inorganic compounds. Lofthouse Eric) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 509708, 1.02.55

UF_4 получают электролизом водн. р-ра UO_2F_2 (**I**). Электролит подкисляют HF (к-той) в кол-ве 2—4 моль HF на 1 моль **I**. Р-р **I** приготовляют растворением в H_2O такого кол-ва UF_6, которое обеспечивает кон-цию **I** $\sim 2{,}5—6{,}0$ *M* и HF 10—24 *M*. Электролиз, с Hg-катодом проводят при 30—35° и непрерывном перемешивании до тех пор, пока не станет постоянной разность потенциалов между анодом и катодом. По окончании процесса электролит переводится в емкость, где осаждается образовавшийся UF_4. Л. Х.

65670 П. Электрохимический метод получения фторангидридов перфторированных алкилсульфокислот. Брайс, Тротт (Elektrokemiskt förfarande för framställning av mättade fluorkolsulfonsyrafluorider. Brice T. J., Trott P. W.) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Швед. пат. 151002, 29.01.53

XUM

Патентуется способ получения фторида насыщ. фтором алкилсульфокислоты, отличающийся тем, что смесь безводн. летучего HF и галогенида алкилсульфокислоты подвергается электролизу в ячейке с Ni-анодом при напряжении от 4—6 *в* до получения фторированной к-ты. М. Г.

65671 П. Способ травления в несколько приемов. Лей, Нанн, Келлер (Förfarande för betning av metaller i flera steg. Ley H., Nann H., Keller H.) [Metallgesellschaft A.-G.]. Швед. пат. 150420, 21.06.55

Патентуется метод травления металлов, в частности Fe и стали по стадиям: сначала в к-те (кроме H_3PO_4), предпочтительно в H_2SO_4, а затем в H_3PO_4, предпочтительно в H_2SO_4, а затем в H_3PO_4, отличающийся тем, что с помощью одного или нескольких ионитов конц-ия ионов Fe при травлении в H_3PO_4 поддерживается ниже той, которая препятствовала бы травлению, а также тем, что эти ионообменники в свою очередь регенерируют в к-те, применяющейся для первой стадии травления. М. Г.

65672 П. Метод электрополировки стали и алюминия. Дошкарж (Zpusob leštění kovů, zejména ocelí a hliníku. Doškař Josef). Чехосл. пат. 83068, 1.09.54

Сталь, Al и его сплавы полируют электролитич. путем в р-ре состава: (в *г*): дистилл. H_2O 1,5 *л*, $H_4P_2O_7$ 13, H_2SiW_4 (кристаллич.) 13, CrO_3 500, амидо-сульфоновая к-та (кристаллич.) 65. напряжение 80*в*, $D_a = 2$ *а/дм*², время 3 мин. М. М.

65673 П. Электрополировка твердых сплавов W и Co. Осима, Маэда, Сайто 炭化タングステン—コバルト系硬質合金の電解究研·磨法·尾島學二,前田祐雄,齋藤長男),[三菱電機株式會社, Мицубиси дэнки кабусики кайся]. Япон. пат. 5211, 21.08.54

Патентуется способ электрополировки твердого сплава W и Co, содержащего C. При электрополировании такого сплава в щел. электролите углеродистый W растворяется, а Co не растворяется. В кислом электролите их растворимость обратная. Особенностью способа является то, что в предлагаемом электролите равномерно растворяются как углеродистый W, так и Co. Примеры состава электролита и условий электролиза: 1. NaCN 7*г*, C_2H_5OH 30 *мл*, H_2O 70 *мл*, напряжение 50 *в*, $D = 2$*а/дм*², т-ра р-ра 35—45°. Состав сплава: WC 94%, Co 6%. 2. KCN 5 *г*, C_2H_5OH 30 *мл*, H_2O 70 *мл*, напряжение 40—50 *в*, $D = 2$ *а/дм*²; т-ра р-ра 30—50°, 3. KCNS 10 *г*, C_2H_5OH 20 *мл*, H_2O 80 *мл*, напряжение 50—40 *в*, $D = 2$*а/дм*², т-ра р-ра 30—50°. Состав сплава: WC 89%, Co 11%. 4. NaCN 5 *г* C_2H_5OH 30 *мл*, H_2O 70 *мл*, Na_2WO_4 3 *г*, CoCN 2 *г*. Режим электролиза, как в 1. Состав сплава: WC 85%, Co 15%. Кислород, выделяющийся на аноде в результате электролиза, окисляет WC по ур-нию: $WC + 5O \rightarrow WO_3 + CO_2$. Одновременно происходит окисление Co : $Co + O \rightarrow Co_2O_3$ (или же Co_3O_4). Образовавшаяся WO_3 вступает в р-ию с ионами щел. металла, находящимися в р-ре, по ур-нию: $WO_3 + 2NaCN \rightarrow Na_2WO_4 + \ldots$, а Co_2O_3 вступает в р-цию с CN-ионами по у-рнию: $Co_2O_3 + NaCN \rightarrow CoCN + \ldots$ Образующийся Na_2WO_4 растворим в воде и полностью переходит в р-р, не осаждаясь на аноде. CoCN растворяется в р-ре цианидов щел. металлов. Одновременно с этим происходит образование $Co(OH)_3$, которая может осаждаться на аноде и соответственно может явиться причиной образования неровностей на поверхности покрываемого изделия. В целях избежания этого в электролит добавляется эфир, являющийся р-рителем для $Co(OH)_3$. Н. К.

65674 П. Гальваническое осаждение твердой меди. Мет (Galvanic plating of hardened copper. Meth Max). Пат. США 2720, 487, 11.10.55

Способ изготовления зеркал состоит в том, что на прозрачную пластинку, укрепленную в раме, наносится слой Ag, который затем немедленно промывается в воде и сейчас же в мокром состоянии обрызгивается одновременно струей р-ра, содержащего 49—320 *г* $CuSO_4$ и 2,1—16,5 *г* H_3PO_4 на 1 *л* воды, и водн. суспензией (Zn, Fe, Cd, Ni, CO и Cr), содержащей указанные металлы в кол-ве 8,5—50 *г/л*. В. М.

65675 П. Блестящее никелирование. Окицука (光澤ニッケル鍍金法起·塚良夫), 8658, 28.12.54

Метод блестящего никелирования отличается тем, что не требуется фильтрования, перемешивания электролита или движения катода. Блестящее покрытие может быть получено любой толщины. В качестве блескообразователя употребляется полиоксиэтиленовые эфиры высших алифатич. спиртов. Предполагают, что высокомолекулярные соединения, имеющие —OH, введенные в электролит, распределяются в нем как коллоиды и способствуют образованию мелкокристаллич. покрытия. Примеры состава р-ров (в *г/гл*) и условия электролиза:

1) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 150, NH_4Cl 15, H_3BO_3 18—20, полиоксиэтиленовый эфир лаурилового спирта 0,03—0,05, pH 6,0—6,2, т-ра 25°, $D = 1A/дм^2$; 2) $NiSO_4.7H_2O$ 150, NH_4Cl 15, H_3BO_3 18—20; полиоксиэтиленовый эфир олеинового спирта 0,03—0,05; 3) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 150, NH_4Cl 15; H_3BO_3 18—20; полиоксиэтиловый эфир цетилового спирта 0,03—0,05. Н. К.

65676 П. Гальваническая ванна и способ получения блестящего металлического покрытия. Фишер (Galvaniskt bad für glänsande utfällning av metaller samt förfarande vid galvanisk ulfällning av metaller med hjälp av badet. Fischer J.) [Deutche Gold- und Silber-Scheideanstalts vormal Roessler]. Швед. пат. 151806, 4.10.55

Патентуется гальванич. ванна, в частности цианистая (щел. металла) для получения блестящего покрытия из Ni, Zn, Cd, Sn, Ag и их сплавов и, в особенности, из Cu и Cu-сплавов, отличающаяся тем, что в нее вводят предпочтительно такие OH-содержащие соединения, которые получаются путем конденсации, с одной стороны, акролеина и (или) его α-производных или смеси его с другими альдегидами и, с другой, карбамида и (или) его N и (или) C-производных, имеющих следующую ф-лу: $R_3R_2NC(=R_1)NH_2$, где R_1 обозначает O, S или имин; R_2 и (или) R_3 — H, алкил, алкенил, арил, аралкин или ацил насыщ. или ненасыщ. к-ты. М. Г.

65677 П. Блестящее никелирование (Bright nickel plating) [Hanson-Van Winkle—Munning Co.]. Австрал. пат. 165954, 24.11.55

Электролит для блестящего никелирования в качестве добавки содержит 0,2—2 *г/л* ацетиленового соединения (2-бутан 1,4-диол, 4-метокси-2-бутан-1-ол; 3-гексин-2,5-диол; 4-диэтиламино-2-бутан-1-ол, 4--N-морфолин)-2-бутан-1-ол, 3 (пентан-1-ол, 2,4-гексадиен-1,6-диол, и 1-диэтиламино-2-пропан. М. М.

65678 П. Метод электроосаждения металлического покрытия. Бич (Method of electrodepositing a metallic coating. Beach John G). [United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США. 2727856, 20.12.55

Сплав Pb с 0,5—4 вес. % Zn осаждается на проволоку из водн. р-ра состава (в *г/л*): $Zn(CN)_2$ 100, NaOH 75—100, NaCN 35—40, $PbO.Pb(CH_3COO)_2$ 3, Na-K-соль винной к-ты 25—30, NaF 4—6, гуммиарабик ~3, бетаин ~10—20 *см*³/*л*; т-ра 50°, $D_k = 0{,}3$ *а/дм*². М. М.

65679 П. Аппарат для гальванического покрытия шеек коленчатого вала. Уэлс, Гилл (Apparatus for electro-plating crankshaft journals. Wells Harold R., Gill Frank P.). Пат. США 2706173, 12.04.55

Патентуется устройство для гальванич. покрытия коренных шеек коленчатого вала (В), включающее в себя электролитич. ванну, приспособление для завешивания В в вертикальном положении и вращения его вокруг главной оси и укрепленные на общей штанге аноды, расположенные у коренных шеек параллельно оси В. С. К.

65680 П. Аппарат для гальванического покрытия шеек коленчатого вала. Уэлс (Apparatus or electro-plating crankshaft journals. Wells Harold R.). Пат. США 2706174, 12.04.55

Для одновременного покрытия коренных и шатунных шеек коленчатого вала аноды, расположенные у шатунных шеек, делаются подвижными. При вращении вала в ванне они совершают колебательные движения, оставаясь все время на одном и том же расстоянии от поверхности шатунных шеек. С. К.

См. также: Электроосаждение металлов 64595, 64597, 64599—64602, 64617, 64619. Электрохим. произ-ва без выделения металлов 64603, 64604, 64609, 64610. Сточные воды 65927

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

65681. Кинетика превращения кварца. Гримшоу, Харгривс, Робертс (Kinetics of the quartz transformation. Grimshaw R. W., Hargreaves J., Roberts A. L.), Trans Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 1, 36—55, discuss., 55—56 (англ.)

Изучена кинетика превращения зерен чистого кварца размером 0,053 и 0,138 *мм*. Обжиг кварца производили с выдержкой от 20 до 264 час. при 1270, 1320, 1370 и 1450° без минерализатора (М) и с М. Кол-во неперерожденного кварца в пробах определяли термич. методом. Скорость превращения кварца определяется двумя процессами: образованием зародышей на поверхности зерна и прорастанием их вглубь. Опыты показали, что оба эти процесса первого порядка. В зависимости от условий обжига суммарная скорость превращения определяется 1-м или 2-м процессом. При обжиге крупных зерен без М кривая суммарной скорости имеет 2 ветви, в каждой из которых превалирует свой механизм превращения. В 1-й период обжига процесс превращения определяется образованием зародышей, во 2-й—скоростью распространения превращения из созданных центров вглубь зерна. В тех же условиях при обжиге мелких зерен кварца константы скоростей обоих процессов близки и р-ция кажется проходящей с одной скоростью. Изучено действие на превращение кварца М: CaO, MgO, TiO_2, Al_2O_3. Эвтектики этих окислов с SiO_2 выше т-ры обжига, вследствие чего взаимодействие происходит лишь в твердой фазе. Сравнение относительной эффективности М производили путем добавки одинакового числа их зерен (одинакового размера) к определенному кол-ву зерен кварца (обычное соотношение 1 : 200). Опыты показали, что зерна добавленного М оказывают сильное действие на превращение только тех зерен кварца, которые находятся в непосредственном соседстве с М (не далее двух зерен). По истечении сравнительно короткого времени активность М сильно падает и дальнейшее превращение кварца происходит медленнее. Чтобы ускорить превращение, М следует добавлять в виде р-ра. Наиболее эффективным М является CaO, наоборот, Al_2O_3 сильно задерживает превращение кварца, так напр., в присутствии 0,7% Al_2O_3 превращение идет медленнее, чем у чистого кварца. Ускоряющее действие CaO заметно снижается, если в массе присутствует Al_2O_3. Н. С.

65682. Регулирование свойств глазурей с помощью эвтектик. Часть I. Системы $BaO—Al_2O_3—SiO_2$, $CaO—Al_2O_3—SiO_2$, $MgO—Al_2O_3—SiO_2$, $SrO—Al_2O_3—SiO_2$ и $ZnO—Al_2O_3—SiO_2$. Уотс (Control of the properties of glazes by the aid of eutectics. Part I. The systems—$BaO—Al_2O_3—SiO_2$, $CaO—Al_2O_3—SiO_2$, $MgO—Al_2O_3—SiO_2$, $SrO—Al_2O_3—SiO_2$ and $ZnO—Al_2O_3—SiO_2$. Watts Arthur S.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 10, 343—352 (англ.)

Излагаются результаты изучения поведения при плавлении и начала деформации керамич. смесей в области эвтектик. За основу изучения взяты следующие тройные системы эвтектик из х. ч. материалов (в %): BAS (BaO 34,0—Al_2O_3 11,0—SiO_2 55); CAS (CaO 23,3—Al_2O_3 14,7—SiO_2 62); MAS (MgO 20,3—Al_2O_3 18,3—SiO_2 61,4); SrAS (SrO 27,5—Al_2O_3 10,0—SiO_2 62,5); ZAS (ZnO 40,7—Al_2O_3 16,2—SiO_2 43,2). Учитывая колебания в составе технич. материалов, исходные составы эвтектик изменялись в сторону превышения и уменьшения указанных окислов в размере $\pm$ 2,5, $\pm$ 5% и отмечались изменения т-р деформации образцов. То же самое производилось для смесей эвтектик BAS, CAS и SrAC с 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90% MAS и всех щел.-зем., эвтектик с такими же кол-вами ZAS. Результаты определений сведены в несколько таблиц и график. С. Т.

65683. Системы $ZrO_2—La_2O_3$ и $ZrO_2—Nd_2O_3$. Браун, Дюве (The systems zirconia — lanthana and zirconia-neodymie. Brown Frank H., Jr, Duwez Pol), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 3, 95—101 (англ.)

На основе эксперим. данных рентгенографич. и дилатометрич. анализов сделана попытка построения фазовых диаграмм $ZrO_2—La_2O_3$ и $ZrO_2—Nd_2O_3$. Добавление к ZrO_2 La_2O_3 или Nd_2O_3 понижает т-ру превращения ZrO_2 из тетрагональной в моноклинич. форму. Добавление к ZrO_2 30—40 мол. % La_2O_3 ведет к образованию стабильного твердого р-ра куб. формы. ZrO_2, образует стабильный твердый р-р куб. формы при добавлении 20—40 мол.% Nd_2O_3. С. Т.

65684. Исследование муллитообразования в керамике. Хансон (Undersökning av mullitbildning i keramiska produkter. Hansson R. P.), Chalmers tekn. högskol. högdl., 1955, № 166, 1—30 s. (швед.; рез. нем.)

Проведена работа по изучению влияния разных производственных факторов на муллитообразование в алюмосиликатных материалах при обжиге. С этой целью была разработана методика определения муллита (М) путем обработки навески 1 *г* порошка материала с размером зерна 0,54 *мм* в 30%-ном р-ре HF при 0° в течение 18 час. При 4 параллельных определениях содержания М в каолине, обожженном на 1250° в течение 6 час., ошибка составила $\pm$ 1% (при среднем содержании М 18,1%). Для анализа не растворимого в HF остатка был применен хим. метод, а для выделения М из осадка, измельченного до 5 μ, метод центрифугирования в тетрабромметане (уд. в. 2,95) и метилениодиде (уд. в. 3,35). Для опытов по синтезу М была сконструирована печь с газовым отоплением на воздухе (до 1450°) и на воздухе, обогащенном O_2 (до 2100°). Повышение т-ры обжига каолина с 1050 до 1400° увеличивает выход М с 5 до 90%. Добавка к каолину минерализаторов ZnO, LiF, BeO в кол-ве 1—2% с последующим обжигом на 1250—1450° повышает содержание М до некоторого предела (45—50%), а при увеличении кол-ва добавок содержание М падает. Повышение содержания М в санитарном фаянсе не повысило его термостойкости вследствие наличия в черепке большого кол-ва стеклофазы; повышение термостойкости было достигнуто путем задержки охлаждения фаянса при 600°. К. Г.

XUM

65685. Определение удельной теплоемкости огнеупоров при высоких температурах. Часть I, II. Удельная теплоемкость огнеупоров в системе Al_2O_3—SiO_2. Киёура, Ито (高溫度における耐火物の比熱の測定. 第2報. アルミナ—珪酸系耐火物の比熱について. 清浦雷作, 伊藤善高), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram, Assoc., Japan, 1953, 61, 369—372; 1955, **63**, № 704, 14—17 (япон.)

I. Описан калориметр, которым определялась уд. теплоемкость огнеупоров с точностью ± 0,5% (Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 4, 2340d. К. У. II. Произведено определение средней уд. и истинной теплоемкости 5 марок огнеупоров системы Al_2O_3—SiO_2 в интервале содержания Al_2O_3 от 28,8 до 89,0%, в том числе так называемого «белого» и «черного» корхарта (плавленых). Определения производились в интервале т-р 222—990°. Уд. теплоемкость не зависит от хим. состава огнеупоров и равна (в *кал/г·град*): при т-рах $t°$ 200, 400, 600, 800 и 1000° средняя теплоемкость равнялась соответственно 0,215, 0,234, 0,248, 0,260 и 0,268. Определение истинной теплоемкости произведено расчетным путем и дало следующие средние результаты для 5 марок: при т-ре 30, 200, 400, 600, 800, 1000° среднее значение истинной теплоемкости (в *кал/г·град*) равнялось соответственно 0,197, 0,232, 0,265, 0,287, 0,299, 0,300. В. З.

65686. Влияние натриевого полевого шпата на реакции, протекающие в керамических черепках. Сундиус, Нурдгрен (The influence of soda felspar on the reactions occurring in ceramic bodies. Sundius N., Nordgren H.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, **55**, № 3, 177—190 (англ.)

Изучалось влияние различного состава полевых шпатов на р-ции, протекающие в массе стандартного состава (в %): цеттлицкого каолина 50, кварца 25 и полевого шпата 25 при 1170, 1225, 1250 и 1390°. Отмечается, что интервал между плавлением и образованием муллита для альбита короче, чем для ортоклаза, и иглы муллита в этом случае более многочисленны и имеют большие размеры, очевидно, вследствие меньшей вязкости альбитового стекла. Пористость стекловидной фазы значительно понижается с увеличением в составе черепка альбита. Развитие стекловидной фазы наиболее обеспечивается смесью из 50% K- и 50% Na-полевых шпатов. С. Т.

65687. Изучение реакций между окисью кальция и активными силикатами при температурах ниже 1000°. Бурриель-Марти. Гаспар-Тебар (Contribucion al estudio de las reacciones entre el oxido calcico y compuestos silicicos activados a temperaturas inferiores a 1000°. Burriel Marti F., Gaspar Tebar D.), An. Real. soc. española fis. y quim., 1955, **B51**, № 1, 31—46 (исп.; рез. англ.)

При помощи дифференциально-термического, хим. и рентгенографич. анализов и по потерям веса были изучены в интервале т-р 100—1000° р-ции между CaO и минералами, входящими в состав полукокса, получаемого при дистилляции испанских битуминозных сланцев. На основании хим. и рентгенографич. анализов было найдено, что в битуминозном сланце и полукоксе содержатся в основном глинистые минералы типа каолинита, а в качестве загрязнений — кварц, известь, MgO, Fe_2O_3 и S. Источником CaO являлся сырой известняк, который прокаливали совместно с полукоксом, в соотношении $CaCO_3$: полукокс = 2 : 3. Хим. состав полукокса (вес. %): SiO_2 49,8, Al_2O_3 19, Fe_2O_3 5; CaO—1,3, MgO—1,4, SO_3—0,8, S 0,1, щелочи 1,5; п. п. п. 19,1. Была изучена зависимость реактивности смеси от т-ры, продолжительности выдержки смеси при заданной т-ре и от размеров зерен исходных материалов. Реактивность смеси изменяется с т-рой обжига, наибольшее кол-во растворимых в конц. HCl в-в (в виде α, γ $2CaO$-SiO_2) получается при 600—700° и при малых размерах зерен исходных материалов. С. Г.

65688. Кондуктометрическое определение температуры расслаивания силикатных сплавов. Крёгер, Лик (Die konduktometrische Bestimmung der Entmischung von Silicatschmelzen. Kröger Carl, Lieck Klaus), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **279**, № 5—6, 300—312 (нем.)

Расслаивание силикатных сплавов характеризуется фазовой проводимостью, которая измеряется 2 электродными парами, помещенными в сплав, либо в виде концентрически расположенных кольцевых Pt-электродов, либо в виде Pt/Rh электродов (20% Rh, высота 5 *мм*, расположены под углом 90°) с держателями. Для сплавов, находящихся на диаграмме состояния в середине области расслаивания, при большой скорости седиментации, измеряемые сопротивления электродных пар R_0 и R_u отвечают обеим образующимся фазам; для расплавов, граничащих с областью расслаивания, в электродные пространства попадает одна и та же, более легкая фаза; некоторая разница в значениях R_0 и R_u получается за счет неполноты седиментации. Весовые смеси исходных компонентов подбирают таким образом, чтобы после сплавления образовалось ~16,3 *мл* однородного расплава; последний затем нагревают до т-ры, которая на 80—100° выше ожидаемой т-ры расслаивания. При постепенном снижении т-ры (на 10—30°) постоянное сопротивление устанавливается в течение ~1 часа, а изменение сопротивления представляется ступенчатой кривой. Начало расслаивания обнаруживается появлением второй ступенчатой кривой, а точная т-ра начала расслаивания определяется из соотношения R_0/R_u. В системе координат R_0/R_u—$(1/T)$ начало расслаивания характеризуется резким перегибом прямой, которой соответствует однородность расплава. Исследованы системы PbO—B_2O_3 и PbO—B_2O_3—SiO_2. Для двойных смесей т-ры расслаивания сопоставлялись с данными других методов (расхождения имели место на боковых границах кривых). Для тройных систем т-ры расслаивания сравнивались с данными оптич. метода, причем отмечено их хорошее соответствие. Прибавление 5—10% SiO_2 к системе B_2O_3—PbO понижает т-ру расслаивания. Система с 40% SiO_2 (20% B_2O_3, 40% PbO) характеризуется резким повышением т-ры расслаивания (990°). Метод позволяет отличать расслаивание от первичной кристаллизации, для которой характерно изменение сопротивления во времени при постоянной температуре. С. Б.

65689. Дополнение к дискуссии о применении термопары PtRh-18 при определении температуры деформации под нагрузкой. Швите, Хуммель (Beitrag zur Diskussion über die Verwendung des Thermopaares PtRh — 18 bei der Druck-Feuer — Beständigkeitsprüfung (DIN 1064). Schwiete Hans-Ernst, Hummel Christoph), Tonind.-Ztg, 1955, **79**, № 11/12, 161—163 (нем.)

Существующий метод измерения т-ры при определении деформации под нагрузкой в криптоловой печи пирометром частичного излучения не дает фактич. т-ры образца. При применении более надежного термоэлектрич. метода измерения т-ры PtRh-18 термопарой, катод которой состоит из (в%): Pt 70 и Rh 30, а анод из Pt 94 и Rh 6,— следует учесть неоднородность поля в образце. Описана методика проведения испытаний. Приведены кривые калибровки PtRh-18 термопары в криптоловой печи при 1500° кривые т-ры при определении деформации под нагрузкой силиманита и динаса Пиропто. Д. Ш.

65690. Лабораторные методы изучения горных пород, используемых в керамике.—(Methodes d'étu-

XUM

des au laboratoire des roches utilisées en céramique.), Ind. céram., 1956, № 473, 47—53 (франц.)

Описываются петрографич. методы исследования, начиная с техники приготовления шлифов, описания призмы николя и наблюдений в простом и поляризованном свете, а также лабор. отмучивание глин и рассмотрение примесей с помощью бинокулярной лупы. С. Т.

65691. **Об организации контрольного химического поста на заводах силикатной промышленности.**— (Sur l'organisation d'un poste de contrôle chimique dans l'industrie des silicates. —), Ind. céram., 1955, № 470, 287—293 (франц.)

Приведена схема «классич.» анализа силикатов с описанием материалов и спецификации оборудования, необходимых для проведения анализов в заводских условиях при отсутствии квалифицированных инженеров-химиков и невозможности организации заводской лаборатории. Создание такого контрольного хим. поста позволяет з-ду производить с миним. потерей времени анализы поступающих сырьевых материалов, контролировать все стадии приготовления шихты, производить полуфабрикаты и готовые изделия, организовать всю аналитич. работу при наличии одного работника невысокой квалификации, который может проделать в 48-часовую неделю 15 полных контрольных анализов и большое кол-во ускоренных определений (потери при прокаливании, влажности, растворимости в к-тах и др.). С. И.

65692. **К вопросу о методике определения гранулометрического состава заполнителей строительных растворов. Счеснулевичус** (Statybinių skiedinių užpildų granulometrinės sudėties nustatymo klausimu. Sčesnulevicius S.), Kauno politechnikos inst. Darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1955, **4**, 247—254 (лит.; рез. русс.)

Описание прибора для определения гранулометрич. состава песка методом отмучивания. Разделение песка на фракции (от 0,03 — до 0,3 *мм*) происходит в восходящем потоке воды в сосуде грушевидной формы. Г. К.

65693. **Простой универсальный дилатометр. Фишер, Мюллер** (Ein einfaches Universaldilatometer. Fischer Albrecht, Müller Karl), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, **89**, № 8, 158 (нем.)

Описан простой и надежный дилатометр для определения абс. (АК) и относительного (ОК) коэфф. линейного расширения стекла, керамики и металла до 1200°. Образец в виде стерженька с заостренными концами длиной максим. 20 *см*, устанавливается в запаянную с одного конца кварцевую трубку, на дно которой положен компенсационный вкладыш. На открытом конце кварцевой трубки закреплен чувствительный индикатор часового типа с ценой деления шкалы 0,001 *мм*. Перед началом измерения индикатор устанавливается на нуль с помощью дифференциального винта из инвара. При определении АК линейного расширения стекла давление расширения образца при нагреве передается на индикатор через кварцевый стержень, находящийся между образцом и индикатором. При определении ОК стерженек исследуемого материала перед установкой в дилатометр вставляется в трубку той же длины из того же материала. В случае металлич. образцов во избежание окисления их при высокой т-ре в кварцевую трубку вводится инертный защитный газ. Замер т-ры производится до 620° стеклянным термометром с ценой деления 2°. До 800° применяется кварцевый термометр, а выше никель-нихромовая термопара. При конструировании печи особое внимание должно быть уделено постоянству т-ры по длине образца. Печь потребляет 500 *вт*. Отмечается, что при надлежащих условиях в течение 2 час. можно получить 25 точек для кривой расширения, включая время на установление температурного равновесия. А. Н.

65694. **Прибор и методика для определения истираемости огнеупорных материалов. Блувштейн М. Н,** Завод. лаборатория, 1956, № 1, 113—116

Предложен прибор и методика оценки огнеупоров по сопротивлению истираемости при комнатной и высоких т-рах. Прибор состоит из 3 основных частей: станка для вращения корундовых или карборундовых истирающих абразивных чашек (число оборотов шпинделя 285 в 1 мин.), приспособления для установки и закрепления испытуемых образцов и электропечи с карборундовыми нагревателями. Показателем истираемости служит отношение потери веса образца к площади истирания. Приведены детали установки и методика испытания. А. Ч.

65695. **Об аддитивности некоторых свойств смесей каолина и бентонита. Ойос-де-Кастро. Родригес-Мартинес** (Nota sobre la aditividad de algunas propiedades en mezclas de caolin y bentonita. Hoyos de Castro Angel, Rodriguez Martinez Julio), An. edafol. y fisiol. veget., 1954, **13**, № 11, 729—735 (исп. рез. англ.)

Тонкие фракции каолина из Каратанаус и бентонита из Тидинита были обработаны уксусной к-той с целью устранения возможного влияния катионов. Чистые каолин и бентонит, а также смеси их (через каждые 10%) с отношениями 9 : 1 до 1 : 9, были подвергнуты следующим испытаниям: получение кривых дегидратации, определение объемной емкости и показателей пластичности по Аттербергу. Испытания показали, что все перечисленные свойства смесей, включая характер кривых дегидратации, являются строго аддитивными. С. Г.

65696. **Взаимосвязь между минеральным составом и технологическими свойствами глин. Штегмюллер** (Beziehungen zwischen Mineralbestand und technologischen Eigenschaften der Lehme. Stegmüller L.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 1, 2—7 (нем.)

Изучена зависимость пластичности одной из кирпичных глин от минер. состава. Приготовлялись смеси из: глины с монтмориллонитом (М) (до 40%); глины + 30% тонкомолотого кварца с М; глины + 30% грубозернистого кварца с М; глины + 30% кальцита с М. Для всех смесей определялись: нижний предел текучести по Казагранде, граница раскатывания по Аттарбергу и число пластичности. В результате было выяснено, что увеличение добавки М до 40% приводит к повышению нижнего предела текучести в 5 раз, границы раскатывания в 2 раза, а число пластичности увеличивается в 9 раз. Добавка тонкомолотого и грубозернистого кварца почти не отражается на указанных характеристиках, а добавка кальцита значительно их снижает. Наибольшая прочность высушенного глиняного теста достигается при добавке М, имеющего обменную емк. 100 *мэкв* на 100 *г*; за М следует слюдоподобные глинистые минералы (20—50 *мэкв*) и, наконец, огнеупорные глины (~15 *мэкв*). Обсуждается влияние структуры решетки минералов и других факторов на спекание кирпичных глин. Библ. 134 назв. С. Г.

65697. **Влияние отложения и деформации на микроструктуру глин. Вильямсон** (Effects of deposition and deformation on the microstructure of clays. Williamson W. O.), Research, 1955, **8**, № 7, 276—281 (англ.)

Изучено влияние способа формования и удаления избыточной воды (отливка, ленточный пресс, фильтрпресс) на микроструктуру образцов из английской синей комовой глины, состоящей из 70—80% каолинита и 30—20% иллита, и связь микроструктуры с усушкой. Частицы глинистых в-в ориентируются параллель-

но длинной оси кристаллов, чем объясняется особенность микроструктуры образцов. Глиняные диски, изготовленные литьем или путем осаждения частиц из шликера, имели усадку при сушке перпендикулярно плоскости осаждения в 3 раза большую, чем при сушке параллельно ей. При формовке изделий из глин наблюдается некоторая аналогия явлений с металлургич. процессами (напр., процессом прокатки труб). М. К.

65698. Явление ограниченной растворимости в бинарных силикатных расплавах. К о ж е у р о в В. А. В сб.: Строение стекла. М.—Л., АН СССР, 1955, 248—250

См. РЖХим, 1955, 18317.

65699. Сверхполевые шпаты. Ш а р е н (Les superfeldspaths. C h a r r i n V.), Ind. céram., 1955, № 470, 304 (франц.)

Это название автором придается группе щел. алюмосиликатов лейцита, с повышенным против полевого шпата содержанием щелочей, затем нефелина, содалина, гайюина, базальта и порфира с содержанием лейцита и сиенита с содержанием нефелина. В связи с большими запасами указанных пород и дефицитностью полевого шпата указывается на целесообразность их обогащения и применения в тонкой керамике. С. Т.

65700. Добыча и подготовка стекольных песков. Ф е т т е р (Gewinnung und Aufbereitung von Glassanden. V e t t e r H a n s), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, **89**, № 5, 93—95 (нем.)

Приведена краткая характеристика германских стекловаренных песков различных месторождений. Схематически показаны способы их добычи и обогащения С. И.

65701. Некоторые замечания по дальнейшей работе стекольной и керамической промышленности. З е м а н (Několik poznámek k další práci prumyslu skla a jemné keramiky. Z e m a n V l a s t i m i r), Sklár a keramik, 1956, **6**, № 5, 98—99 (чеш.)

65702. О теплопередаче в стекле при высоких температурах. Часть III. Г е ф к е н (Zur Fortleitung der Wärme in Glass bei hohen Temperaturen. III. Teil. G e f f c k e n W a l t e r), Glastechn. Ber., 1956, **29**, № 2, 42—49 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривавшаяся ранее проблема теплопередачи в стационарных условиях в определенном направлении распространена на случай конечного расстояния между стенками. При расчете принято во внимание определенное эксперим. путем изменение коэфф. погашения в зависимости от длины волны. Для соответствующей длины волны излучаемый поток достигает максимума, при этом спектральная эмиссия возрастает линейно, благодаря чему получается простой метод расчета хода температурной кривой. На границе между стеклом и стенками возникает температурный скачок, который поддается точному расчету, равно как суммарное тепловое излучение и определяемый им коэфф. теплоизлучения для конечного расстояния между стенками. В качестве примера приведен расчет для сортового стекла при т-рах между стенками 1250—1450°. Установлено, что действие волн различной длины, содержащихся в суммарном тепловом потоке, не зависит от расстояния между стенками. Только при очень малых расстояниях заметно возрастает роль излучения более длинных волн. Библ. 14 назв. С. И.

65703. Введение в основы строения стекла. Ф л ё р к е, Л е н е р т, Ш о л ь ц е (Einführung in die Grundlagen der Glasstruktur. F l ö r k e O t t o W., L e h n e r t L o t h a r H., S c h o l z e H o r s t), Glastechn. Ber., 1956, **29**, № 5, 169—174 (нем.)

На основе современных представлений о строении стекла изображены модели кристаллич. решеток различных стеклообразующих соединений. При этом приняты во внимание строение атома, образование связей, размер ионов и координационное число, поляризация ионов, гетеро-и гомеополярные связи. Исходя из структурных соображений, рассматривается ряд явлений, происходящих в стеклах: изменение вязкости в зависимости от состава и т-ры, поверхностная твердость, выщелачиваемость, влияние теплового прошлого на свойства стекол. С. И.

65704. Определение понятия «стекло» и современные представления о нем. М а у р а х (Glass: its definition and concept. M a u r a c h H e i n r i c h), Proc. Internat. Comm. Glass., 1955, **2**, Dec., 103—121 (англ.)

Излагается историч. развитие понятия «стекло» и показано, как определение этого понятия изменяется по мере развития науки и техники в области стекла. Приведен ряд определений стекла, данных различными авторами. Делается попытка классификации различных видов стекол и стеклянных изделий. С. И.

65705. Химия поверхности стекла. Д о б а с и (ガラスの表面化學. 土橋正二), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 619, 39—42 (япон.)

Исследуются хим. р-ции, происходящие на поверхности стекла, определяющие ее гидрофильность, и рассматриваются условия смачивания поверхности стекла водой в сухом состоянии и после обработки различными в-вами (HF, щелочи, мыла и др.). Описываются способы осаждения металлов и хим. соединений из жидкой и газовой фаз на поверхности стекла, а также явления восстановления из солей металлов на поверхности, равно как и обменные р-ции между поверхностью стекла с основаниями и щел. р-рами. М. Г.

65706. Химия поверхности стекла. III. Ц у т и х а с и (ガラスの表面化學. III 土橋正二), 化學の領域, Кагакуно рёйки, J. Japan. Chem., 1953, **7**, № 12, 38—46 (япон.)

Обзор. Библ. 53 назв. И. М.

65707. Строение поверхностей излома стекла. К е р к х о ф (Linienstrukturen an Glasbruchlaflächen. K e r k h o f F.), Umschau, 1955, **55**, № 21, 656—658 (нем.)

Стекло по своей природе является наиболее пригодным материалом для изучения хрупкого излома, имеющего большое значение не только для силикатных стекол, но также для керамич. материалов и металлов. Описываются метод исследования и строение поверхности излома в зависимости от способа разрушения полностью аморфного стекла (удар, действие ультразвука), а также поверхность излома глушеного стекла. С. И.

65708. Пузыри в стекле. Д е й (Bubbles in glass — the problem and some approaches to its solution. D a y R a l p h K.), Glass Ind., 1955, **36**, № 7, 557—361, 386—387 (англ.)

Высказываются следующие соображения о механизме и причинах образования пузырей в стекле: пузыри могут образовываться только в местах расплава, где стекло является негомогенным; часть пузырей образуется в стекле после полного расплавления шихты; изменение атмосферы и т-ры печи, попадание в стекломассу посторонних примесей могут привести к образованию пузырей. Качество стекла могло бы быть значительно повышено, если бы можно было строго кондиционировать условия работы стекловаренной печи, аналогично кондиционированию воздуха в камере. С. И.

65709. Переходные слои на поверхности стекла и их зависимость от содержания щелочей. С а т т о н, И н д и к, К р и г е л (Transition layers on glass surfaces and their relation to alkali content. S u t t o n P a u l P o r t e r, I n d y k A. D.,

XUM

Kriegel W. W.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 7, 1313—1314 (англ.)

Путем измерения эллиптич. поляризации света приближенно определена толщина переходного слоя λ на поверхности стекол. Na-K-Ca-силикатные стекла получались из х. ч. реактивов в Pt-тиглях, полировались крокусом со спиртом или с водой, промывались водой с мылом, затем чистой водой и сушились. λ монотонно возрастает при увеличении содержания щелочей в стекле. В изученных пределах изменения молярной дроби щел. окислов в стекле (0,26—0,34) в калийных стеклах λ изменяется на 200—300А, в натриевых на 180—240 А. Н. Ф.

65710. Изучение промышленных боросиликатных стекол с точки зрения их состава. II, III. Ямамото (酸化物組成より見た硼珪酸硝子の實用を目的とした研究．第 1, 2, 3 報．山本準之助), 窯業協會誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 694, 271—273; 1955, **63**, № 705, 51—55 (япон.)

II. Хим. состав японских боросиликатных стекол (в %): SiO_2 74—80, B_2O_3 10—18, щелочей 5,3—8,2 и Al_2O_3 1,2—4,0. Коэфф. термич. расширения $(42{,}5 \div 56)\cdot 10^{-7}$, т-ра размягчения выше, чем у американских боросиликатных стекол. В. Я.

III. Обсуждаются составы боросиликатных стекол для электронных трубок и ламп. Описывается зависимость между хим. составом и коэфф. термич. расширения, т-рой размягчения, хим. стойкостью и т. д. Несоответствие, часто встречающееся, между высокой хим. стойкостью и низкой т-рой размягчения в некоторых случаях можно устранить введением Al_2O_3 и PbO. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 16795.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 15, 10593d. K. Jamasaki.

65711. Применение радиоактивных элементов в стеклотехнике. Мут (Anwendung der Radioaktivität in der Glastechnik. Muth Hermann), Glastechn. Ber., 1954, **27**, № 7, 248—255 (нем.)

Дано краткое описание искусств. радиоактивности, способов получения радиоактивных изотопов и методов измерения радиоактивности. Приведены примеры применения радиоактивных изотопов для исследования процесса расплавления шихты и для определения выщелачиваемости поверхности стекла. Высказываются соображения о возможности изучения при помощи радиоизотопов: загрязнений (напр., Fe) стекломассы составными частями огнеупоров в зависимости от т-ры, времени, состава стекла и огнеупора; улетучивания составных частей (напр., Se) шихты или расплава, а также движения стекломассы в печах и ряда других процессов. Библ. 14 назв. С. И.

65712. Об испытании полых изделий на внутреннее давление. Ленерт (Zur Kenntnis der Innendruckprüfung. Gekürzte Wiedergabe eines Untersuchungsberichtes der Staatlichen Materialprüfungstalt, Darmstadt. Lehnert Lothar H.), Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 10, 380—383 (нем.)

Испытание на внутреннее давление (ИВД) носит чисто технологич. характер, поэтому его результаты зависят в большей степени от типа испытываемых изделий, напр. их геометрич. размеров, распределения стекла в сосуде, состояния напряжений и характера поверхности изделий. Наряду с этим результаты ИВД зависят от метода, аппаратуры и условий испытания. Исследуется влияние формы сосуда, состояния его поверхности, распределения и степени внутренних напряжений и т-ры испытания на результаты ИВД. С. И.

65713. Скорость устранения напряжений в отожженном стекле. Филлипс (Rate of stress release in tempered glass. Phillips C. J.), Ceramic Ind., 1955, **65**, № 1, 62—64, 101 (англ.)

Для разработки ур-ний, на основании которых можно было бы предсказать устранение напряжений при повышенных и низких т-рах в течение продолжительного и короткого периода времени, производился отжиг стеклянных пластинок размером 305×305×6, 3 *мм* при 218—521° в течение 3,23 и 119 час. На основе этих опытов получена эмпирич. ф-ла: $\lg F = \lg F_0 - K/A \lg (Bt + 1)$, где F — напряжения (*кг/мм²*) при времени t (час), F_0 — начальное напряжение отжига (5 *кг/мм²*), K/A и B — константы, зависящие от т-ры. Напр., при 480° $\lg F = 0{,}7 - 0{,}58 \lg (13t + 1)$, при 324° $\lg F = 0{,}7 - 0{,}043 \lg (1{,}5t + 1)$. Приведены ф-лы, выражающие зависимость между вязкостью стекла и величиной имеющихся в нем напряжений. Высказываются соображения в направлении дальнейших теоретич. исследований в данной области. С. И.

65714. Пороки в автомобильном листовом стекле. Найтон (Evaluation of metal defects in plate glass manufacture. Knighton Heywood J.), Glass Ind., 1955, **36**, № 9, 465—467, 494 (англ.)

На стекольном з-де Ford Motor Co. наблюдались на протяжении кампании ванной печи основные виды брака листового стекла: свили, пузыри и мошка, камни. Размеры этого брака (если принять все три вида брака за 100%) выражались следующими цифрами по свили 40%, по пузырям и мошке 30%, по камням 30%. Это составляло фактич. потери в кол-ве 3 готовых ветровых автомобильных стекол на каждые 227 *м²* полированного стекла. Анализируются причины каждого из этих пороков и рекомендуются способы их устранения. С. И.

65715. Стекло в судостроении. Часть I, II. Вобиш (Glas im Schiffbau. 1,2. Teil. Wobisch Karl), Schiffbautechnik, 1954, **4**, № 10, 317—322; № 12, 383—387 (нем.)

I. Неорганич. стекла всех видов широко применяются в кораблестроении для застекления иллюминаторов и дверей, для перегородок, отделки санитарных помещений и бассейнов и др. Наиболее распространены глушеное зеркальное и армированное стекла. Органич. стекла применяются в виде различных форм пластинок также для отделки поверхностей, но в меньшем масштабе. В. Т.

II. В последнее время применяется в судостроении большое кол-во спец. сортов листового стекла: увиолевое, кварцевое, армированное литое, рифленое светорассеивающее, орнаментное, глушеное, оптич., легкое литиевое, теллуровое. В судостроении применяются безосколочные стекла (сталинит, двухслойные и многослойные стекла различного назначения), а также обогреваемые, незамерзающие и незапотевающие стекла. Полые стекла применяются главным образом в виде осветительной аппаратуры, лабор. и столовой посуды. В качестве тепло- и звукоизоляционных материалов широко внедряются в кораблестроение пеностекло и стекловолокнистые материалы. Приведены схемы и таблицы по технологии и свойствам этих материалов. С. И.

65716. Автоматическое производство флаконов для пенициллина. Мейер (Automatyczna produkcja fiolek penicylinowych. Mejer Leszek), Szkło i ceramika, 1955, **6**, № 6, 114—118 (польск.)

Описан (с приложением схем) карусельный автомат из 6 секций для выработки аптечных флаконов. Весь цикл выработки продолжается 11 сек. Готовые флаконы выбрасываются на асбестовый ленточный конвейер и поступают в отжигательный лер при 700°. З. Б.

65717. Стекла для фармации. Фариг (Das pharmazeutisch verwendete Glas. Betrachtungen über Struktur und Eingenschaften. Fahrig W.), Pharmaz. Ind., 1955, **17**, № 11a, 494—505 (нем.)

Общий обзор составов, строения и свойств стекол. Особое внимание уделяется вопросам хим. устойчивости стекла и изменениям, происходящим в лекарст-

венных р-рах при выщелачивании стекол. Изложены требования, предъявляемые к методам испытания фармацевтич. стекол. Библ. 59 назв. О. И.

65718. Производство листового стекла. Пилкингтон (The manufacture of plate glass. Pilkington Harry), Instn Prod. Engrs J., 1954, **33**, № 1, 7—30 (англ.)

Обзор истории развития произ-ва зеркального, листового стекла в Англии. И. М.

65719. Смазка для стеклянного волокна, ее нанесение и определение качества. Мюллер, Штублей (Lubrikace pro sklenéná vlákna, jejich nanášení a hodnocení. Müller Jaroslav, Stubley Zdeněk), Sklář a keramik, 1954, **4**, № 9, 240—245 (чеш.)

Прочность стеклянной нити может быть повышена на 100—150% при применении надлежащей смазки, ее равномерном нанесении и достаточной вязкости. Установлено влияние отдельных компонентов смазки различными методами: по оценке равномерности нанесения, склеивающей способности и влиянию на величину трения. Наилучшими из изученных смесей являются смеси на восковой и смоляной основе. См. также РЖХим, 1956, 33187. Е. С.

65720. Определение теплового потока в стенках стекольных форм. Шрек (Beitrag zur Ermittlung des Wärmeflusses in den Wänden von Glasformen. Schreck Carl walter), Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 9, 359—368 (нем.)

На основе анализа технологич. условий теплообмена между стеклом и формой сделан теоретич. расчет для простой формы. Эксперим. часть исследования более сложной формы проведена при помощи электролитич. ванны, исходя из аналогии между уд. электропроводностью и теплопроводностью. Высказываются соображения о возможности применения этого метода для практич. целей. С. И.

65721. Измерение температур в стекольных формах. Трир (Temperaturmessungen in Glasformen. Trier Wolfgang), Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 9, 336—351 (нем.)

Изучалось распределение т-р (РТ) в стекольных формах, применяемых в машинах Шиллера, Руарана и JS. Приведены составы трех видов стекол и трех сортов формовочного чугуна, а также данные о теплопроводности чугуна при т-рах 0—600°. Описана аппаратура и методика измерений т-р наружной и внутренней поверхностей и других частей форм. Как для черновых, так и для чистовых форм определялось РТ по длине и поперечному сечению форм, влияние швов на РТ, зависимость РТ в формах от состава и окраски стекла, времени формования, смазки и других факторов. Дан сравнительный анализ РТ в формах, применяемых в различных машинах. С. И.

65722. Новый способ электроплавки стекла. Бульман (Vorschlag eines neuen Verfahrens zur Elektro-Glasschmelze. Buhlmann), Sprechsaal Keramik-Glas-Email 1953, **86**, № 22, 547—548 (нем.)

В Германии электроплавка стекла мало распространена вследствие высокой стоимости электроэнергии. Рассматривается способ электроплавки, при котором шихта подается в середину расплава стекла через специально сконструированные полые электроды. Т-ра в электропечи может достигать 2000°. Ввиду того, что процесс расплавления шихты происходит в центре печи, потери тепла вовне весьма малы. Высокая т-ра дает возможность получать гомог., хорошо осветленную стекломассу. Хорошая тепловая изоляция в сочетании с особенностью конструкции печи обеспечивает высокую производительность и хорошее качество стекла. Стоимость этой конструкции печи ниже стоимости других до сих пор известных стеклоплавильных печей. И. М.

65723. Серебрение зеркал непрерывным способом. Херд (Continuous mirror manufacturing. Results from Canadian discovery. Heard H. L.), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 7, 36—38 (англ.)

Наиболее распространенный способ серебрения зеркал (СЗ) заключается в хим. осаждении на поверхности стекла слоя Ag толщиной 0,125—0,250 μ. С изобретением гидразина и его соединений, являющихся сильными восстановителями для ионов Ag, создана возможность разработки высокопроизводительного непрерывного метода СЗ. Согласно этому методу СЗ производится путем одновременной пульверизации р-ров Ag и восстановителя на поверхность стекла, наложенного на быстро передвигающийся конвейер, при этом используется с максим. эффективностью р-р Ag и обеспечивается автоматизация процесса. Процесс СЗ осуществляется по следующим стадиям: очистка поверхности стекла, сенсибилизация поверхности стекла путем ее обработки $SnCl_2$ в качестве катализатора для инициирования процесса серебрения, пульверизация р-ра Ag и сушка, покрытие шеллаком и сушка, окраска и сушка. Очень большое внимание уделяется контролю всех стадий произ-ва. Процесс СЗ полностью автоматизирован. Конвейер обслуживается двумя рабочими, из них один загружает конвейер, а другой разгружает его. Автоматизация позволяет точно регулировать все стадии процесса СЗ и получать продукцию высокого качества. Производительность конвейера 139 *м²/час* посеребренного стекла размером 2,13 × 3,05 *м*. С. Н.

65724. Печатание по стеклу жидким золотом через шелковую сетку. Миллер (Silk screen printing with bright gold on glass. Miller R. J.), Ceramic Ind., 1954, **63**, № 4, 92 (англ.)

Для успешной печати золотом рекомендуется сетка ручного изготовления на 20—37% тоньше обычно применяемой. Для обеспечения 45—60 отпечатков золотом в 1 мин. необходимо применять достаточно вязкий препарат. Жидкий маловязкий препарат оставляет избыток золота, ведет к вспузыриванию пленки. Обжиг, в зависимости от состава стекла, должен производиться при 520—560°. Чем выше т-ра обжига, тем прочнее золотая пленка закрепляется на поверхности стекла. Важное значение имеет в процессе обжига чисто окислительная среда и удаление продуктов горения органич. в-в. В современных лерах для декоративных изделий воздух продувается с целью обеспечения лучшего блеска и закрепления золотой пленки. С. Т.

65725. Применение молибденовых электродов в стекольной промышленности. Фриман (Molybdenum electrodes for the glass industry. Freeman R. R.), Ceramic Ind., 1955, 65, № 3, 64, 66, 98—99 (англ.)

Около 85% всего Mo, потребляемого в США, применяется в металлургич. пром-сти. В 1953 г. в США было получено ~26000 *т* Mo. Кратко описаны процессы получения Mo и его переработки, а также его важнейшие свойства. Mo изготовляется в виде порошка, спекшихся стержней (круглых и прямоугольных), проволоки, прокатанных плит и листов. Для стекольной пром-сти Mo применяется преимущественно в виде прокатанных стержней, спекшихся штабиков, прокатанных листов и полос различных размеров. Вследствие более высокой электропроводности диаметры Mo-электродов меньше, чем диаметры графитовых, благодаря чему уменьшается площадь контакта электродов со стекломассой, она меньше загрязняется, и облегчается установка электродов. Являясь прочным тугоплавким металлом, отличающимся высокими термич. и электрич.

XUM

свойствами, Мо обладает также хорошей стеклоустойчивостью и не окрашивает стекла. С. И.

65726. О некоторых дефектах и явлениях в фарфоровых глазурях. Гулевич (Nekteré chyby a zjevy u porcelánových glazur. Culevič Oleg), Sklář a keramik, 1955, 5, № 9, 208—211 (чеш.)

Встречающиеся дефекты глазури разделяются на две группы. К одной относятся дефекты, приводящие изделия в негодность по внешним признакам, и к другой — по своим механич. свойствам. Приведены пороки глазури, относящиеся к первой группе, с подробным описанием причин их появления. Указывается, что раковистая и пузырчатая поверхности глазури появляются главным образом за счет неправильного режима обжига и только частично за счет несоответствующего хим. состава глазури. Описываются в зависимости от режимов обжига процессы, протекающие в глазурях при наличии в сырье или топливе S или других газообразующих элементов. Рекомендуются режимы обжига, обеспечивающие хорошее качество глазурованных фарфоровых изделий. Приведены ф-лы Зегера для глазурей с незначительной склонностью к образованию раковин и пузырей. Подробно разбираются причины появления «сборки» и методы ее устранения и процессы, протекающие в глазурях при высоких т-рах с использованием повторных процессов окисления и восстановления в начале периода остывания. Даются рекомендации для обеспечения белизны глазури: составлять глазурь из доброкачественного сырья и весь период подъема т-ры обжига проводить в нейтр. или слабовосстановительной среде, какую необходимо поддерживать и в начальном периоде остывания до 1100°. Д. Ш.

65727. Контроль качества. I. Симкок (Quality control — I. Simcock J. H.), Ceramics, 1955, **72**, № 6, 540—547 (англ.)

Методы математич. статистики должны быть использованы для контроля керамич. произ-ва. Возможные причины изменчивости показателей качества полуфабрикатов и изделий разобраны на примере разброса производственных факторов. Предложены классификация керамич. процессов по коэфф. вариации (отклонения) от средних показателей (процессы высокой точности <5%, средней 5—10%, низкой 10—25%, очень низкой >25%) и приведены примеры допустимых отклонений для нормального течения производственного цикла. Дана диаграмма, характеризующая эффективность применения статистич. методов контроля на одном из фарфорово-фаянсовых з-дов, где удалось в течение года добиться значительного улучшения коэфф. вариации по всем переделам (достигнутая точность ~20%). М. К.

65728. Об электрофарфоре. Часть I. Изделия. Гибс, Стаут (The story of electrical porcelain. Part I. The product. Gibbs A. M., Stout John), Ceramic Ind., 1956, **66**, № 3, 94 (англ.)

Элементарные сведения о свойствах электрофарфора. С. Т.

65729. Высоковольтный фарфор с повышенными электромеханическими свойствами на основе боросодержащего сырья. Воронков Г. Н., Звягильский А. А., Кретова Н. Ф., Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1956, № 1, 5—16

Приводятся результаты исследований ашаритового фарфора, основанного на применении боросодержащей руды (ашаритовой), технич. глинозема, глинистых материалов и небольших добавок щел.-зем. соединений при полном исключении обычных компонентов фарфора: полевого шпата и кварцевого песка. Исследование боросодержащего сырья показало, что наилучшими для произ-ва электротехнич. фарфора являются боратовые руды с преобладанием в них борно-магниевых минералов: ашарита ($2\,MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$), пинноита ($MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$) и индерита ($2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15\,H_2O$). Сформулированы технич. требования к ашаритовой руде, поставляемой для произ-ва фарфора: содержание $B_2O_3 \geqslant 22\%$, $MgO \geqslant 23\%$, п.п.п. $\leqslant 18\%$, уд. вес $\geqslant 2{,}67$. Ашаритовый фарфор (АФ) характеризуется высокой механич. прочностью ($\sigma_{изг}$ 1400—1500 *кг/см²* по сравнению с $\sigma_{изг}$ высоковольтного фарфора 700—900 *кг/см²*, $\sigma_{разр}$ 550—650 *кг/см²* по сравнению с $\sigma_{разр}$ фарфора 250—350 *кг/см²*), низким значением $tg\,\delta$. Так, АФ имеет при 20° и при 50 *гц* $tg\,\delta = 18 \cdot 10^{-4}$ и при 100° $tg\,\delta = 28 \cdot 10^{-4}$, а обычный полевошпатовый — соответственно $350 \cdot 10^{-4}$ и $4500 \cdot 10^{-4}$. Снижение величины $tg\,\delta$ объясняется образованием бесщел. борно-магниево-кальциевой стеклофазы. Оптимальная т-ра обжига 1310—1330,° интервал спекшегося состояния 30—40°. АФ обладает однородной структурой, представленной муллитом, α-глиноземом и стеклом в виде тонких пленок вокруг кристаллов муллита. Производственное опробование АФ показало, что процессы приготовления массы (за исключением необходимости приготовления спека для ввода в массу), оформления изоляторов, их сушка и обжиг могут осуществляться по режимам, принятым в произ-ве электротехнич. фарфора. Г. М.

65730. Использование масс пониженной влажности в производстве высоковольтных фарфоровых изоляторов. Авдеев А. В., Струсинская Н. Я., Боголепов А. Д., Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1956, № 1, 17—25

На большинстве электроизоляторных з-дов оформление высоковольтных изделий производится на токарных станках обточкой заготовок, полученных протяжкой в вакуум-прессах из фарфоровой массы с влажностью 21—22% и провяленных до влажности 17,5—18,5%. В заводских условиях разработана и освоена технология оформления полуфабриката проходных и опорных изоляторов из масс пониженной влажности. Изучение процесса обезвоживания фарфорового шликера показало, что на производственных фильтрпрессах возможно получать коржи массы с влажностью порядка 18% при конечном давлении прессования 15 *атм*. Протяжка заготовок из фарфоровой массы пониженной влажности производилась с использованием коленчатого вакуум-пресса (LBH-160). Внесение небольших изменений в его конструкцию позволило перерабатывать массу с пониженной влажностью. В результате вдвое сокращено время, необходимое для оформления полуфабриката, и высвобождены производственные площади, предназначавшиеся для подсушки заготовок. Г. М.

65731. Природа электропроводности высоковольтного фарфора. Сканави Г. И., Машкович М. Д., Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1956, № 1, 63—78

Приводятся результаты исследования природы электропроводности обычного полевошпатового изоляторного фарфора М-23 и фарфора Б-44, содержащего в качестве плавня ашаритовую руду и углекислый кальций. Исследования проводились путем определения вида носителей тока и чисел переноса в области повышенных т-р (200—900°) при напряженности электрич. поля порядка 10^4—10^3 *в/см*. Электропроводность измерялась по обычной вольтамперной схеме на дисках диам. 50—60 *мм* и толщиной 1—2 *мм*. Ag- и Pt-электроды диам. 30 *мм* наносились вжиганием при 750—800°. Электролиз проводился по способу, сочетающему элементы весового и титрационного методов. При определении чисел переноса качеств. анализ выделяющихся на катоде в-в осуществлялся при помощи капельных р-ций. Установлено, что фарфор М-23 обладает практически 100%-ной ионной проводимостью. До 650° в переносе зарядов участвуют ионы Na и K.

числа переноса для которых при 300° равны соответственно 98 и 2%. Выше 650° в проводимости начинают принимать участие ионы Al и Fe. У фарфора Б-44 в интервале 300—900° существует чисто ионная проводимость. До 450° подвижны только ионы Na, затем в переносе тока начинают принимать участие ионы Fe, 2- и 3-валентные. При 800° подвижными становятся ионы Al и Ca. При измерении электропроводности на образцах М-23 и Б-44 получена зависимость $\lg\gamma = f(1/T)$, имеющая резко выраженный излом в области т-р, в которой у обоих материалов происходит изменение вида носителей тока. Г. М.

65732. **К вопросу о термической обработке фарфора. Фрадкин А. Е., Кузнецова М. С.,** Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1956, № 1, 25—44

Приводятся результаты исследования остаточных напряжений в фарфоре на образцах, изготовленных из элементов крупногабаритных изоляторов на 110, 220 и 400 *кв*. Опробованы два метода определения остаточных напряжений: метод расточки колец, позволяющий определять объемное напряженное состояние полых цилиндров (при этом методе полый цилиндр подвергается последовательному снятию наружных или внутренних слоев с одновременным измерением изменений внутреннего или наружного диаметра, а также изменением длины) и метод брусков, при котором одна из поверхностей прямоугольного бруска подвергается послойной шлифовке; измерение возникающих при этом деформаций (изменение стрелы прогиба) производилось на противоположной стороне бруска с помощью индикатора «Federal» с ценой деления 1μ. Исследовано влияние различных режимов термич. обработки на величину, знак и распределение остаточных напряжений. Установлено, что при охлаждении фарфора в нем могут возникать остаточные напряжения как следствие неравномерного охлаждения при затвердевании жидкой фазы в интервале 1100—800°. При скорости охлаждения 450 град/час на поверхности покрышки возникают упрочняющие напряжения сжатия порядка 80 *кг/см*², а в середине элемента—напряжения растяжения порядка 40 *кг/см*². При медленном охлаждении со скоростью 5—15 град/час остаточные напряжения не возникают. При охлаждении со скоростью 25 град/час (режим охлаждения, применяемый в заводских условиях) на поверхности частей покрышек возникают растягивающие остаточные напряжения порядка 20 *кг/см*². Оптимальный режим термич. обработки изделий может быть получен снятием напряжения за счет отжига или созданием на поверхности изделия упрочняющих сжимающих напряжений за счет закалки. Г. М.

65733. **Фриттовый кордиеритовый фарфор. Сильвестрович С. И.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 100—112

Приводятся результаты исследования фриттового кордиеритового фарфора (КФ), полученного на основе одного из составов электротехнич. фарфора, в котором соотношение глинистых материалов и кварца оставалось постоянным, а полевой шпат последовательно заменялся возрастающими кол-вами кордиеритовой фритты (от 5 до 45 вес %), представляющей собой искусств. стекло состава $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$. Изготовление и испытание образцов производилось по общепринятым в керамике методам, обжиг — в лабор. пламенных печах сначала утильный до 900°, а затем окончательный до 1040, 1320 и 1380° (с 4-часовой выдержкой). Установлено, что структура КФ характеризуется по сравнению со структурой обычного полевошпатового лучшей ассимиляцией в черепке зерен кварца, уменьшенным кол-вом стекловидной фазы и преобладанием кристаллич. фазы, образуемой за счет продуктов кристаллизации кордиеритовой фритты-пироксена и кордиерита. КФ по сравнению с полевошпатовым спекается в области более высоких т-р и обладает более коротким интервалом спекания. Он отличается очень низким коэфф. линейного расширения (при 80° от 0,6 до $1{,}5 \cdot 10^{-6}$), высокой термостойкостью и повышенными показателями механич. прочности. Г. М.

65734. **О влиянии свободного кварца на изменение модуля упругости фарфора при нагревании и охлаждении. Воронков Г. Н.,** Тр. Гос. исслед. электрокерамич. ин-та, 1956, № 1, 118—123

Излагаются результаты наблюдений изменения нормального модуля упругости (МУ) фарфора при его нагревании в пределах до 150—200°. Изменение нормального МУ производилось резонансным методом, разработанным Ленингр. электротехн. ин-том им. В. И. Ульянова (Ленина). Этот метод позволяет с большой точностью отмечать характерные изменения МУ, остававшиеся незамеченными при ранее применявшихся статич. методах измерений. Наблюдения показали, что изменения МУ фарфора при нагревании и охлаждении обязаны полиморфным превращениям модификаций кварца, вызывающим внутренние растягивающие напряжения в фарфоре, которые должны вести к снижению его механич. свойств. Дается описание установки для измерения МУ и образцов фарфора в зависимости от т-ры и приводятся кривые изменения МУ при нагревании и охлаждении. С. Т.

65735. **Титанат бария — керамика с большим будущим. Менде** (Zukunftsreiche Keramik: Bariumtitanat. Mende Herbert G.), Radio-Mag. mit Fernsch-Mag., 1954, **30**, № 2, 41—42 (нем.)

Среди керамич. материалов, основанных на соединениях Ti, St, Ca и Ba, наибольший интерес представляет $BaTiO_3$. Благодаря высокой диэлектрич. проницаемости он используется для конденсаторной изоляции, причем введением добавок можно изменять величину угла потерь и степень влияния т-ры на диэлектрич. проницаемость. Зависимость последней от частоты приложенного напряжения позволяет применять $BaTiO_3$ для диэлектрич. (сегнетоэлектрич.) усилителей. Кроме того, $BaTiO_3$ обладает пьезоэлектрич. свойствами, особенно сильно выраженными у монокристаллов. Приведены кривые зависимости диэлектрич. проницаемости $BaTiO_3$ от т-ры, приложенного напряжения и от содержания добавок (соединения St). Дана схема сравнительного измерения и подсчета величины пьезоэффекта. В заключение показана аналогия между свойствами $BaTiO_3$ и ферромагнитными материалами. Д. Ф.

65736. **Керамические материалы для атомных реакторов. Нагаи** (原子炉用窯業材料. 永井雅夫), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1955, **63**, № 711, 397—416 (япон.)

Обзор конструктивных материалов, применяемых в атомных реакторах, а именно: стержней (уран, карбид титана, карбид циркония и др.), замедлителей (графит, окись бериллия, карбид бериллия, тяжелая и легкая вода), отражающих материалов, регулирующих стержней и защитных материалов (цемент и бетоны). Библ. 427 назв. М. Г.

65737. **Глиноземистые изделия для металло-керамических уплотнений. Часть III. Хайнс** (Alumina bodies for ceramic-to-metal seals. Part III. Hynes F. J.) Ceramic Ind., 1956, **66**, № 2, 87—91, 102 (англ.)

Обзор. Рассмотрены требования, предъявляемые к изделиям из Al_2O_3, используемым в электровакуумной технике, а также описан технологич. процесс изготовления изделий и указаны методы контроля их качества. Часть II см. РЖХим, 1956, 51603. С. Т.

65738. **Применение оптического метода изучения напряжений при разработке формы образцов для испытания на растяжение металлокерамических ма-**

XUM

териалов. Стифел (Application of photoelasticity to the design of tensile specimens for ceramic — metal materials. Stiefel M. B.), Amer. Ceram. Soc., Bull., 1955, **34**, № 5, 133—137 (англ.)

Металлокерамические материалы (ММ) характеризуются большей прочностью на сжатие, чем на растяжение, поэтому их испытание на растяжение представляет особый интерес ввиду того, что такие испытания дают возможность определить модуль Юнга и другие упругие характеристики ММ. В целях разработки наиболее целесообразной формы образцов для испытания на растяжение применялся метод фотоупругости, при помощи которого определялось на прозрачных пластмассах распределение напряжений в местах зажима образцов: с просверленными отверстиями, с постоянно суживающимися концами и с заплечиками. Для каждого из этих трех типов напряжения оказывались одинаковыми в среднем сечении, но в суживающихся образцах наблюдалась значительная конц-ия напряжений вдоль концов, равно как и стремление выскальзывать из зажимов. На основе полученных данных намечено производить испытания на растяжение следующих видов образцов ММ: прямоугольного сечения с просверленными концами; прямоугольного или круглого сечения с заплечиками; видоизмененных автором образцов круглого сечения. С. И.

65739. Нитрид бора горячего прессования. Тейлор (Hot pressed boron nitride. (Abrasives and refractories). Taylor K. M.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2506—2509 (англ.)

Описаны свойства изделий из самосвязанного нитрида бора (НБ), изготовленных горячим прессованием в графитовых формах. Изделия имеют вид слоновой кости. Содержание НБ ~97%, об. в. ~2,1 *г/см³*, уд.в. 2,25, твердость по Моосу ~ 2, максим. т-ра применения 1600°. При более высокой т-ре НБ заметно расширяется и растрескивается, при 3000° возгоняется. Изделия менее хрупки, чем большинство керамич. материалов и могут обрабатываться механически. Предел прочности при сжатии параллельно направлению прессования 31,5, перпендикулярно 23,8 *кг/мм²*; при разрыве (соответственно): при 25° 11,1 и 5,1 *кг/мм²*; при 1000° 2,69 и 1,33 *кг/мм²*. Теплопроводность *ккал/м град*: при 300° 12,96 и 24,84, при 1000° 10,44 и 23,4; коэфф. линейного расширения от 25 до 1000° 7,5 и $0,77 \cdot 10^{-6}$; уд. электрич. сопротивление при 25° $1,7 \cdot 10^{12}$ *ом/см*, при 1000° $3,1 \cdot 10^{4}$, при 1500° $6 \cdot 10^{2}$ *ом/см*. Диэлектрич. постоянная от т-ры практически не зависит. Прессованный НБ имеет высокую устойчивость к кислороду воздуха до 1000°. Cl при 1000° действует довольно заметно. Расплавленный NaOH быстро разъедает НБ. В кипящем р-ре NaOH за 7 суток изделия из НБ теряют до 70% прочности. Рекомендуется применять НБ для следующих целей: ракетных сопел и футеровки камер сгорания; высокотемпературной прокладки и уплотнения; футеровки насосов по перекачке расплавленных металлов; как строительный материал для атомных реакторов; электроизоляторы и сепараторы вакуумных ламп. С. Г.

65740. Исторический обзор промышленного производства кирпича в г. Сомбатхейе. Бреннер (A szombathelyi téglagyártás ipartörténeti áttekintése. Brenner Vilmos), Épitőanyag., 1955, **7**, № 2, 70—74. (венг.)

65741. Загрузка и обжиг в кольцевых печах. Старки (Kiln setting and burning. The Hoffman kiln. Starkie F.), Brit. Clayworker, 1955, **63**, № 755, 353—356 (англ.)

Рассматриваются общие вопросы конструкции и эксплуатации кольцевых печей с целью инструктирования рабочих, обслуживающих печи. См. также РЖХим, 1956, 36702. Г. Ф.

65742. К вопросу о горении топлива, запрессованного в кирпич-сырец (Приближенный метод экспериментального определения коэффициента внутренней диффузии глины). Одельский Э. Х., Тр. Ин-та энергетики, АН БССР, 1955, № 2, 108—113

Кубики из глины с размером ребра $a = 0{,}07$ *м* с равномерно распределенным по всей массе шихты измельченным антрацитом в кол-ве 2 вес. % обжигались в печи с выдержкой при 950° 1, 2, 3, 4 и 5 час. После охлаждения определялась глубина S *м* выжигания запрессованного топлива. Результаты позволили рассчитать коэфф. внутренней диффузии глины D, по ур-нию: $D = 4G_s \cdot S^2/f \cdot Z \cdot a$, где G_s — кол-во введенного в образец топлива в переводе на углерод, *кг*, f — поверхность обжигаемого образца, *м²*, Z — время выжигания топлива, час. По полученной величине $D_{t=950°} = 115{,}4 \cdot 10^{-5}$ *м²/час* установлено, что при $S = 0{,}035$ *м* требуемое для выжигания 2% запрессованного топлива время должно составить ~26 час. Так как время пребывания кирпича на участке высоких т-р составляет ⩽15 час., делается вывод, что применяемая технология исключает возможность выжигания всего введенного в шихту топлива. П. Б.

65743. Новый способ производства пустотелого кирпича. Янссен (Neues Prinzip zur Herstellung keramischer Hohlziegel. Janssen E.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 4, 119—120 (нем.)

Предлагается тип пустотелого кирпича размером 290×140×90 *мм*, внутренняя масса которого состоит из 13 малых независимых элементов с 4 эластичными рукавами, соединяющими элементы друг с другом и наружными краями. Отмечается, что принятая форма кирпича обеспечивает в процессе сушки и обжига эластичное изменение элементов в соответствии с их относительной усадкой, а также снижение сопротивления движению бруса в мундштуке, благодаря чему потребляемая прессом мощность уменьшается, а производительность возрастает на 20—30%. П. Б.

65744. Некоторые соображения о свойствах глиняного кирпича, полученного способом полусухого прессования. Часть I. Прочность сырца. Уэст (Some observations on the properties of dust-pressed earthenware tiles. Part I. Green strenght. West H. W. H.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, **54**, № 9, 543—569 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 33224.

65745. Пароувлажнение в керамической промышленности. Функе (Die Heißaufbereitung in der Keramikindustrie. Funke Gustav), Ziegelindustie, 1956, **9**, № 7, 225—227 (нем.)

Рассматриваются преимущества применения пароувлажнения (ПУ) глиняной массы при произ-ве кирпича пластич. способом. К преимуществам ПУ относятся: ускорение процесса сушки, улучшение качества изделий, повышение производительности и снижение расхода электроэнергии. Возможные варианты применения ПУ: 1) перед измельчающей машиной, 2) перед прессом и 3) непосредственно в прессе; лучшими считаются 1-й и 2-й. По мнению автора, наиболее целесообразно осуществлять ПУ перед измельчающей машиной (в ящичном подавателе) путем устройства вдоль пластинчатого транспортера паровых труб с соплами в направлении движения глины, так как достигаемые при этом повышение производительности и снижение расхода электроэнергии на последующих машинах (бегунах, прессе) превосходят затраты на достижение более высокой степени нагрева глины из-за падения т-ры по тракту (от 70° в ящичном подавателе до 50° в прессе). П. Б.

65746. Туннельная печь с верхним отоплением. Фростерус (The top-fired tunnel kiln. Froste-

XUM

r u s E. G.), Brit. Clayworker, 1955, **64**, № 759, 103—105 (англ.)

Для обжига кирпича и черепицы рекомендуются туннельные печи с верхним отоплением, которые лишены недостатков, присущих туннельным печам с боковым отоплением; резкие колебания т-ры по сечению печи, ограниченность ширины туннеля, что увеличивает брак продукции и снижает к. п. д. печи. Печи с верхним отоплением работают на разнообразном топливе при максим. использовании печного пространства ввиду отсутствия у этих печей муфелей или ширм. Приводятся сравнительные таблицы капитальных затрат и себестоимости продукции на кирпичных з-дах при работе в одном случае на кольцевой и во втором — на туннельной печи, применительно к условиям Швеции, как при проектировании новых, так и при реконструкции старых з-дов, требующих замены кольцевых печей. Автор настойчиво указывает на превосходство туннельной печи с загрузкой топлива сверху перед всеми дугими типами обжигательных печей. Г. Ф.

65747. **Определение морозостойкости изделий грубой керамики при помощи дилатометрических измерений. Леман** (Die Beurteilung der Frostbeständigkeit grobkeramischer Erzeugnisse mit Hilfe dilatometrischer Messungen. Lehmann Hans), Ziegelindustrie, 1955, **8**, № 15, 569—574 (нем.)

В Горной академии (Клаусталь, ФРГ) разработана методика определения морозостойкости (М) грубокерамич. изделий по кривым расширения-сжатия черепка. Для этой цели разработан спец. дилатометр (Д) с холодильником; внутри холодильника имеются также нагреватели. Автоматич. терморегулятор позволяет осуществлять попеременно охлаждение образца до —15°, а затем нагревание до +15°. В период испытания производится непрерывное определение длины образца (40×10×10 *мм*) при помощи месдозы с точностью до 0,2 μ. Самописец вычерчивает кривую в координатах т-ра — сжатие (или рост). Испытанию на Д были подвергнуты 4 вида черепицы с заранее известной М, определенной по коэфф. насыщения *S*, согласно принятых в Германии DIN 105 и 52104. Оказалось, что кривые т-ра — сжатие (рост) для 4 видов черепицы можно разделить на 4 группы, отвечающие М черепка. У неморозостойкого черепка кривые имеют вид восьмерки (с пересечением), причем по достижении т-ры —4° наблюдается расширение черепка на 7,5 μ. Кривые т-ра — сжатие у морозостойкого черепка не пересекаются, и черепок не расширяется при т-рах до —15°. Существует лишь некоторое соответствие между М по кривым сжатия и между *S*. Это объясняется тем, что определение М по *S* не учитывает текстуры и упругости черепка, ввиду этого надо предпочесть использование метода Д. С. Г.

65748. **Высокотемпературная печь с обогревом ИК-лучами. Белсер, Джонсон** (A versatile high-temperature infrared oven. Belser Richard B., Johnson James W.), Ceramic Age, 1955, **66**, № 6, 28—30 (англ.)

Экономичная высокотемпературная электропечь сконструирована из сосуда емк. 1 *л*, на внутреннюю поверхность которого нанесен слой отражающего материала (напр., золота), и ИК-лампы мощностью 250 *вт*. Мощность печи может быть повышена применением лампы в 1500 *вт*. Еще больше повышается эффективность печи, если приспособить ее к работе с вакуумом, при этом достигается т-ра до 750°. Печь применяется для исследования тонких металлич. пленок, наносимых на стекла или керамич. материалы, для работ с легкоплавкими эмалями и других целей. Отличительной особенностью печи является быстрота ее нагрева до требуемой т-ры. К недостаткам печи следует отнести некоторые колебания т-ры нагреваемого предмета, небольшой объем печного пространства. С. И.

65749. **Управление туннельной печью. Часть II. Робсон** (Operating the tunnel kiln. Part II. Robson J. T.), Ceramic Ind., 1955, **65**, № 3, 80, 108 (англ.)

Приведены хорошо известные данные о физ. и хим. изменениях керамич. черепка (преимущественно из глин), происходящих при обжиге сырца в туннельной печи в определенных температурных интервалах от 100 до 1360°. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 58900. С. Г.

65750. **Переделка муфельной туннельной печи в печь открытого пламени.**—(Conversion of a muffle type tunnel kiln to open firing.—), Brit. Clayworker, 1955, **64**, № 756, 12—14 (англ.)

На з-де Хартли в Каслфорде муфельная туннельная печь типа Дреслера переоборудована в печь открытого пламени. После переделки печи расход газа снизился на 30%. Качество продукции повысилось, что объясняется лучшим составом печной атмосферы. Увеличение объема избыточного воздуха приводило к выжиганию углеродсодержащих соединений еще в зоне предварительного подогрева. Улучшение атмосферы позволило применять новые сорта глазури и цвета. Более равномерное распределение тепла по всей печи привело к увеличению ее производительности, которое составило, напр. для чашек 20%. Г. Ф.

65751. **Развитие и современные возможности огнеупорной промышленности. Летор** (Évolution et possibilités nouvelles des produits réfractaires. Letort Yves), Mém. Soc. ingrs civils France, 1953, **106**, № 10—12, 686—705 (франц.)

Обзор развития пром-сти огнеупоров за последние 15 лет. Е. А.

65752. **Измерение угла контакта шлака с поверхностью твердого тела. Тауэрс** (Contact angle measurements of slags on solid surfaces. Towers H.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, **53**, № 3, 180—252 (англ.)

Рассмотрены факторы, определяющие поверхностную энергию (ПЭ) и влияющие на р-ции между жидким шлаком и твердым огнеупором. Оптимальным условием для уменьшения шлакоразъедания огнеупора является большой угол контакта θ, а также высокое значение свободной энергии на поверхности соприкосновения шлака и огнеупора. Эти условия возникают обычно при наличии низкого значения ПЭ огнеупора по отношению к ПЭ шлака. Разработана методика определения θ при высоких т-рах и приведены его значения для разных шлаков с Pt, Al_2O_3 и графитом. Изменение θ между шлаком и графитом зависит от газовой среды и т-ры. С. Г.

65753. **Высокоогнеупорные и специальные материалы, их свойства и применение. Попов** (Los materiales refractarios super y especiales. Sus características en cuanto a su aplicación. Popow K.), Ind. minera, 1954, **12**, № 151, 22—30 (исп.)

Приведена классификация и главнейшие свойства высокоогнеупорных материалов, области их применения и распределение потребления по отраслям пром-сти в США. Подробно рассмотрены следующие свойства высокоогнеупоров из Al_2O_3, силлиманита, MgO, форстерита, доломита, хромомагнезитовых, хромитовых, SiC, графитовых, коксовых и цирконовых: коэфф. линейного расширения, хим. стойкость против действия расплавленных металлов, теплопроводность, теплоемкость, уд. и об. вес, пористость. Приведены данные: 1) об огнеупорности и применении чистых окислов, силикатов, нитридов, боридов, сульфидов, карбидов и комбинированных карбидонитридов; 2) о т-рах плавления тугоплавких металлов; 3) об огнеупорах для

произ-ва стали в мартеновских печах. Большинство данных сведено в 15 таблиц. С. Г.

65754. Некоторые виды коррозии алюмосиликатных огнеупоров различными расплавленными стеклами. Поверхностное натяжение и механизм коррозии. Тресс (Some distinctive contours worn on alumina-silica refractory faces by different molten glasses: Surface tension and the mechanism of refractory attack. Tress H. J.), J. Soc. Glass Technol., 1954, **38**, № 181, 89T—100T (англ.)

Описаны и приведены на фото характерные виды коррозии алюмосиликатных огнеупоров различными сортами стекол. Механизм коррозии огнеупоров объясняется путем гипотезы, основой которой является поверхностное натяжение расплавленных стекол. С. Г.

65755. Огнеупоры (сборник). Часть I. Кварциты. Бьяджотти, Грунго (Antologia dei refrattari. Parte I. Le quarziti. Biagiotti E., Grungo G.), Ceramica, 1954, **9**, № 9, 72—74, 79—83, № 10, 43—53 (итал.)

65756. Физические и механические свойства теплоизоляционных шамотных огнеупоров в зависимости от характеристик шамота и глины, использованных в производстве. Фикаи (Sulle proprietà fisiche e meccaniche dei refrattari isolanti termici silico-alluminosi in relazione alle caratteristiche della chamotte e dell'argilla legante impiegata nella loro fabbricazione. Ficai Celestino), Ceramica, 1955, **10**, № 7, 43—45 (итал.)

Изготовлены пластич. способом из трех видов огнеупорных глин и шамота (из них же), обожженного при 1450° с выдержкой 4 часа, цилиндрич. образцы легковесных шамотных огнеупоров (ЛШО) из шихты следующего состава (вес.%): шамота с зерном <0,18 *мм* 62,5—70, глины 37,5—30; к сухой шихте добавляли от 18 до 14 вес.% пробковой крошки размером ~1 *мм*. Образцы были обожжены в электрич. печи при 1400° с 2-часовой выдержкой. Обожженные образцы имели об. в. 0,78—0,82 *г/см³*, т-ру начала деформации под нагрузкой 1 *кг/см²* 1230—1330° и термостойкость (800°— воздух) 1—3 теплосмены. Автор приходит к заключению, что свойства ЛШО зависят лишь от связующей глины, но не от свойств шамота. С. Г.

65757. Хромсодержащие огнеупоры. Рейнхарт (Chromoxydhaltige Steine. Reinhart F.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 8, 269—273 (нем.; рез. англ., франц.)

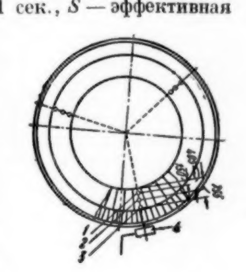
Обзор патентной литературы по улучшению свойств хромсодержащих огнеупоров. С. Т.

65758. Огнеупоры для паровых котлов. Герман (Refractories for steam raising. German W. L.), Ceramics, 1955, **7**, № 79, 296—303 (англ.)

Сделан обзор современного устройства футеровок паровых котлов в США. Для этой цели используются 8 видов шамотных огнеупоров по Т. У. ASTM C54-51 и C153—51, пластичные шамотные массы по C176-47, схватывающиеся мертели по C178-47 и огнеупорные бетоны по C213-51. Поды топок с жидким шлакоудалением выкладывают шамотным кирпичом (нижний ряд), затем хромитовым кирпичом (36—40% Cr_2O_3) и пластичным хромитовым бетоном марки KN. В топках котлов с отоплением битуминозными углями, сжигаемыми на движущихся решетках, с успехом применяют карборундовые блоки с отверстиями (системы Берниц); стойкость такой футеровки достигает 18 месяцев (~10800 час.). С. Г.

65759. Исследование износа огнеупорной футеровки металлургических печей при помощи радиоактивных изотопов. Грузин П. Л., Земский С. В., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 2, 169—177

Радиоизотопы (*1, 2, 3*) располагаются в футеровке печи и их излучение регистрируется счетчиком (*4*), расположенным снаружи (см. рис.). Во время работы печи заложенный в нее радиоизотоп падает вместе с частями разрушенной футеровки в печь и суммарная интенсивность излучения уменьшается. Интенсивность излучения единичного источника определяется соотношением: $I = [I_0 SK \exp^{(-\Sigma\mu_i x_i)}]/4\pi R^2$, где I_0 — число испускаемых гамма-квантов за 1 сек., S — эффективная площадь счетчика, K — коэфф. эффективности счета, R — расстояние от источника (И) до оси счетчика, μ_i — коэфф. поглощения излучения в материале футеровки, x_i — толщина различных материалов футеровки. Наиболее длительное время пребывает в футеровке печи ближайший к кожуху И, наиболее короткое — ближайший к центру печи. Удобным считается соотношение между величинами интенсивности излучения И: $I_1 \leqslant I_2 \leqslant I_3$ и $I_{счетч} = I_1 + I_2 + I_3$. Износ лещади доменной печи определяется по появлению радиоактивности в продуктах плавки вследствие растворения заложенных в футеровку И. Средняя конц-ия И в каждом n-ном выпуске с момента начала растворения И в чугуне будет: $C_n = C_0 I_0 (1 - B/P)^n K$, где I_0 — активность заложенного изотопа, C_0 — равновесная конц-ия, B — кол-во чугуна в выпуске (среднее), P — объем чугуна в «яме», K — коэфф., связанный со скоростью перемешивания чугуна и скоростью растворения И. Определяя последовательно конц-ию C_n нескольких выпусков, зная кол-во выпускаемого чугуна B и эксперим. определив K, можно фиксировать время износа лещади на заданную глубину и определить объем «ямы». Срок службы верхних рядов лещади от нескольких дней до месяца, нижних — несколько лет. В верхних рядах целесообразно применять короткоживущие И (P^{32} Ir^{192} и др.), а в нижних — долгоживущие (Co^{60}). А. Л.



65760. Выбор огнеупоров для сводов мартеновских печей. Ричардсон, Ригби (The choice of materials for open-hearth furnace roofs. Richardson H. M., Rigby G. R.), Silicates industr., 1954, **19**, № 12, 401—405 (англ.)

В Англии для сводов мартеновских печей применяются улучшенные динасовые и хромо-магнезитовые огнеупоры. Увеличение срока службы динасовых сводов достигнуто благодаря снижению пористости и уменьшению содержания окиси Al. Сырьем для произ-ва динаса служат кварциты следующего состава (в %): SiO_2 94,5—99,0, TiO_2 0,17—0,57, Al_2O_3, 0,17 — 2,46, Fe_2O_3 0,12—0,93, CaO 0,06—0,12, MgO 0,06—0,14, K_2O 0,4—0,22, Na_2O<0,01, п.п.п. 0,23—1,22. Хромомагнезитовые огнеупоры изготовляются из хромовой руды состава (в%): SiO_2 7,2—8,6, TiO_2 0—0,35, Al_2O_3 15,4—23,2, FeO 12,8—25,7, MgO 9,8—21,5, Cr_2O_3 35,2—46,4, CaO следы до 0,88, с добавлением окиси магния. Процентное соотношение MgO и Cr_2O_3 в шихте составляет 50 : 50, часто содержание MgO увеличивают. Пористость хромомагнезитовых огнеупоров превосходит 20% (пористость улучшенного динаса ~17%). Уд. в. 3,1 по сравнению с 1,9 динаса. Этот фактор имеет большое значение для конструкции печи, так как хромомагнезитовый свод по весу значительно превосходит динасовый. Динасовый кирпич при т-рах <600° недостаточно термостоек. Термостойкость рабочей поверхности динаса в печи вполне удовлетворительна. Термич. расширение основных огнеупоров увеличивается с повыше-

нием т-ры, а также с увеличением содержания MgO. Присутствие FeO и Fe_2O_3 также повышает коэфф. термич. расширения. По мере повышения т-ры кол-во стекловидной фазы в динасе увеличивается с 14% (при комнатной т-ре) до 30% и более при 1650°. Однако до 1650° по механич. свойствам хромомагнезитовые огнеупоры уступают динасу. Только при дальнейшем повышении т-ры основные огнеупоры имеют неоспоримое преимущество. На шлакоустойчивость обоих видов огнеупоров особенно отрицательно влияют окислы Fe. В Англии лучшие результаты получены при арочных сводах в отличие от подвесных. Е. Г.

65761. Знание научных принципов шлифования — основа современного прогресса в области абразивов. К о с (Knowledge of the scientific principles of grinding is basis of recent progress in abrasives (Abrasives and refractories). C o e s L o r i n g, Jr), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, 2493—2494 (англ.)

Изложены основные принципы современной науки по вопросам шлифования (Ш). Процесс Ш в основном определяется хим. р-циями, происходящими при резании металлов на контакте абразивного зерна с обрабатываемой металлич. поверхностью (напр., окисление металла O_2 воздуха и др.). Многие из этих хим. р-ций еще недостаточно изучены и значительный прогресс в области произ-ва абразивов достигнут лишь в тех случаях, когда ход р-ций хорошо известен. Необходимо дальнейшее изучение хим. р-ций, происходящих при процессах Ш. С. Г.

65762. Разрешение проблемы связывания твердого карбида с помощью резины. Ш р е й д е р (Rubber-base adhesive. Overcomes tough carbide bonding problem. S c h r a d e r B. L.), Iron. Ade, 1955, **175,** № 6, 94—96 (англ.)

Сваривание карбида с металлом, а также припаивание требуют нагревания выше 260°, что ведет при остывании к искривлению изделий, так как металлы имеют коэфф. термич. расширения вдвое больший, чем карбиды. Компанией Minnesota Mining and Mfg. Co. получена связка, названная EC-1022. Эта связка изготовляется на резиновой основе, придающей ей некоторую эластичность. Связка выдерживает резкие удары, при которых чаще разрушается карбид, чем связка. Т-ра вулканизации связки 218°, время вулканизации 18 мин. Карбидный напильник должен быть закреплен предварительно в матрице. После вулканизации связки напильники в зажимах под давлением охлаждаются на воздухе до комнатной т-ры. После шлифовки напильники хромируют. В. К.

65763. Способ производства карбида кремния. Часть 1. Расчет и обсуждение конструкций печи для производства карбида кремния. Т о м о н а р и (カーボランダムの製法について. 第1報. 電氣炉構造に關する檢討.友成忠雄), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23,** № 8, 412—417 (япон.; рез. англ.)

С целью правильной организации нового способа произ-ва SiC были изучены существующие конструкции печей, процесс роста и распределение аллотропич. разностей кристаллов SiC и механизм р-ций. Намечены способ использования отходящих газов и конструкция непрерывно действующей печи. Приведен расчет термич. к. п. д. печей сопротивления и ф-лы, с помощью которых можно рассчитать тепловой баланс. На основе теории теплопередачи выведено ур-ние, из которого можно вычислить зависимость термич. к. п. д. и толщины реакционного слоя от термич. сопротивления печи и от мощности, отнесенной к единице длины керна. Использование ур-ния позволило сделать выводы: 1. Термич. к. п. д. действующих печей сопротивления 40—50%. 2. Температурный градиент в реакционном слое действующих печей мал, а потому хорошо развитые кристаллы SiC можно получить, когда тепловое сопротивление печи по возможности высоко, а радиус керна также увеличен и к керну возможно подать необходимую мощность, чтобы сделать толщину реакционного слоя максим. 3. Максим. термич. к. п. д. можно получить, когда тепловое сопротивление печи велико, а теплоемкость наименьшая и в печи использована такая мощность, когда кол-во SiC на единицу длины керна получается максимальным. С. Г.

65764. Гидротермальный процесс кристаллизации полуводного гипса. Б у д н и к о в П. П., К о т о в В. И., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 113—136

Приведены данные о работах, проведенных различными исследователями по вопросам гидротермального процесса произ-ва высокопрочного гипса. Кристаллооптич., рентгенографич. и физ.-хим. методами исследования сульфата Ca и его гидратов установлено существование новых модификаций: обезвоженных α- и β-полугидратов. В связи с этим определено 8 модификаций сульфата Ca. Найдено, что т-ра дегидратации природного двугидрата гипса зависит от степени его чистоты. Отмечена т-ра инконгруентного плавления при 125° под давл. 1,3 *ати* вместо 107° при давл. 970 *мм*, определенных Вант-Гоффом. Отливки из обезвоженных α- и β-полугидратов по прочности почти не отличаются от отливок, сделанных из α- и β-полугидратов. Определена упругость диссоциации двугидрата с выделением газовой фазы для т-ры 70—100°. Отмечено, что природа воды в α- и β-полугидратах различна. Полученные теоретич. данные о сульфате Ca и его гидратах помогли достижению успехов в гипсовой пром-сти. Характерной особенностью дифференцированного метода произ-ва гипса является полуторачасовая запарка гипсового камня с увеличенными размерами кусков до 9 *см* и процесс кристаллизации—сушки при 102, 120 и 170° в зависимости от заданной марки 400, 300 и 200. П. З.

65765. Ускоренное определение влажности гипсовых форм. О л ь ш е в с к и й Б. Н., Стекло и керамика, 1956, № 4, 27—28

Рекомендуется внедрить на всех фарфоро-фаянсовых з-дах определение влажности гипсовых форм по их весу. Этот способ основан на том, что вес формы меняется в соответствии с изменением ее влажности. Лаборатория з-да должна один раз замерить соотношение влажности и веса данного вида гипсовых форм и построить кривую вес (*кг*) — влажность (%), позволяющую определять в дальнейшем цеховым работникам влажность гипсовых форм по их весу. Г. М.

65766. Действие ионов SO_4 при гашении белой извести. П о л ь (Der Einfluß von SO_4-Ionen beim Löschen von Weißkalk. P o h l G.), Zement-Kalk-Gips, 1955, **8,** № 11, 393—397 (нем.; рез. англ., франц.)

Известь в процессе обжига связывает некоторое кол-во S, выделяющейся при сгорании топлива, и образует $CaSO_4$. Экспериментально и путем микроскопич. анализа установлено, что наличие в извести ионов SO_4 отрицательно влияет на качество извести, ухудшая ее способность к гашению, уменьшая выход и пластичность готового продукта и увеличивая содержание в тесте крупки (частиц крупнее 0,09 *мм*). Указывается, что вредное влияние ионов SO_4 может быть частично нейтрализовано добавлением ионов Ba. Е. Ш.

65767. Применение метода быстрой карбонизации для получения строительных материалов из извести и доломита. П л о н с к и й (Metoda carbonaţării rapide pentru obţinerea materialelor de construcţie din var şi dolomită. P l o n s k i I.), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1956, **7,** № 1, 53—58 (рум.; рез. русс.)

Перечислены преимущества произ-ва известково-

кремнеземистых кирпичей и блоков. Изложен химизм процесса карбонизации, описано влияние хим., минералогич., и гранулометрич. составов песка, влияние степени измельчения извести, а также соотношения кажущегося уд. веса и влажности песка на механич. свойства получаемых материалов. Я. М.

65768. **Актуальные проблемы промышленности нерудных строительных материалов. Голембёвский** (Aktualne problemy przemysłu skalnych materiałów budowlanych. Gołębiowski Gabriel), Gospod. planowa, 1956, **11**, № 4, 21—28 (польск.)

Проблемы добычи и применения в строительстве зданий и дорог строительного камня, щебня и песчаника в Польше. Е. С.

65769. **Мелкие пески для производства автоклавных материалов и изделий. Волженский А. В., Шварцзайд М. С., Иванов В. И.** В сб.: Автоклав. материалы и изделия. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1956, 70—79

На каракумских пылевидных песках могут быть получены пеносиликат с об. в. 980—1000 *кг/м³* и $R_{сж}$ 40—50 *кг/см²*; пеносиликат с об. в. 1250 *кг/м³* и $R_{сж}$ 60—80 *кг/см²*; прессованные силикатные изделия (силикатный кирпич) с $R_{сж}$ 100—125 *кг/см²*; центрифугированные изделия с $R_{сж}$ 250—515 *кг/см²*; вибрированные изделия с $R_{сж}$ 85—350 *кг/см²*. Приводятся основные данные по технологии изготовления силикатных изделий и деталей на каракумских песках. Г. К.

65770. **О стойкости автоклавных силикатных материалов в агрессивных условиях.率 Чеченин М. Е.** В сб.: Автоклав. материалы и изделия. М.,Гос. изд. во лит. по стр-ву и архитектуре, 1956, 121—127

Рассматриваются вопросы стойкости автоклавных силикатных материалов при воздействии на них водопроводной или «мягкой» природной воды, которая является агрессивной вследствие выщелачивания извести. Г. К.

65771. **Руководство по строительным штукатурным растворам.**— (Merkblatt Putzmörtel nach DIN 18 550.—), Dtsch. Bauzeitschrift, 1955, **3**, № 12, 1094—1095 (нем.)

Приводится классификация штукатурных р-ров и правила смешения их. Описано влияние вида р-ра на свойства штукатурки. В. Т.

65772. **Струнопеносиликат и его основные свойства. Иванов В. И.** В сб.: Автоклав. материалы и изделия. М., Гос. Изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1956, 39—69

Приводятся результаты испытания прочности, жесткости, огнестойкости и звукоизолирующей способности струнопеносиликатных плит. Г. К.

65773. **Применение автоклавных силикатных материалов и изделий в конструкциях зданий. Шеренцис А. А.** В сб.: Автоклав. материалы и изделия. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1956, 87—102

Указывается, что все разновидности автоклавных силикатных материалов — пеносиликат, вибрированные и центрифугированные изделия могут быть использованы в ограждающих и несущих конструкциях зданий. Г. К.

65774. **О применении центрифугирования в производстве силикатных изделий. Шварцзайд М. С.** В сб.: Автоклав. материалы и изделия. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1956, 17—29

Обзор лабор. и полупроизводственных эксперим. работ, выполненных автором в период с 1934 г. по настоящее время. Описание лабор. установки для формования силикатных деталей центрифугированием. Приводится номенклатура изделий, поддающихся формованию методом центрифугирования. Г. К.

65775. **Силикатные плиты в наружной облицовке зданий. Шварцзайд М. С., Песельник В. В.** В сб.: Автоклав. материалы и изделия, М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1956, 103—120

Результаты натурных обследований фасадов зданий, облицованных силикатными плитами. Приводятся данные физ.-мех. испытаний плит, снятых с фасадов зданий через 2—2,5 года службы. Г. К.

65776. **Асбестоцементные трубы и возможности их применения. Савицкий** (Rury azbestowo-cementowe i możliwości ich stosowania. Sawicki Władysław), Gospod. wodna, 1956, **16**, № 3, 111—114 (польск.)

Основные сведения о современном произ-ве и применении асбестоцементных труб. Е. С.

65777. **Производство и применение асбестовых тканей. Шоу** (Asbestos textiles — what they are, what they can do. Shaw Myril C.), Mater. and Methods, 1954, **39**, № 1, 89—93 (англ.)

Анализируются различные сорта асбеста с точки зрения пригодности их для произ-ва асбестового текстиля. В таблицах рассматриваются свойства асбестовых волокон типа хризотила, крокодолита, амозита, антофилита, тремолита и актинолита как сырья для произ-ва текстильных изделий. Параллельно для сопоставления приводятся свойства неасбестового текстильного сырья (шерсти, хлопка, шелка, ацетатного шелка, найлона и стеклянной шерсти), а также показатели термостойкости, технич. условия и характеристика различных текстильных изделий, изготовляемых из волокон асбеста. Для фильтровальных тканей более пригоден термолит. Показан образец спецодежды из асбестовой ткани, применяемой в больницах при дезинфекции. З. Л.

65778. **Исследование поглощения CO_2 строительными растворами. Хенкель** (Untersuchungen über die Kohlensäureaufnahme von Mörteln. Henkel F.), Zement-Kalk-Gips, 1955, **8**, № 11, 386—393 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследование проводилось в спец. устройстве, позволяющем непрерывно измерять конц-ию CO_2 в рабочей камере. Принцип действия устройства основан на способности CO_2 адсорбировать тепловую энергию. Последняя поступает в камеры в виде ИК-лучей. Разность конц-ии CO_2 в стандартной и рабочей камерах вызывает разность теплот и давлений между ними, что и измеряется с помощью мембранного конденсатора. В результате исследования установлено, что характер поглощения CO_2 гидравлич. и воздушной известью различен. Если 1-я поглощает энергично CO_2 вначале и замедленно в дальнейшем, то 2-я ведет себя наоборот. Поглощение CO_2 связано с влажностью р-ра: для энергичной карбонизации нужна оптимальная влажность. Изменение состава р-ра (1 : 1; 1 : 3; 1 : 5) практически не влияет на скорость и характер карбонизации, а добавка солей ($CaCl_2$, NaCl) и воздухововлекающих добавок задерживают ее. Пористые наполнители, как и добавка MgO, ускоряют карбонизацию. В. Т.

65779. **Оправдывается ли применение химических добавок к цементным растворам? Вольф** (Bewähren sich chemische Zusätze für Injektionen? Wolf Rudolf), Brücke und Strasse. 1956, **8**, № 3, 70—71 (нем.)

Чтобы улучшить качество цементного р-ра рекомендуется применять различные хим. добавки. Фирма Пластимент в Карлсруэ изготавливает такие добавки под названием интрапласт, который добавляется к цементному р-ру в кол-ве 3% от веса цемента. Я. Д.

65780. Прогресс в портландцементном производстве. **Хаттиангади** (Progress in portland cement manufacture. Hattiangadi R. R.), Chem. Age India, 1955, **6**, № 2, 33—38 (англ.)

Перечисляются современные способы практич. исследований и испытаний портландцемента, в том числе и применение приборов, использующих принципы атомной физики. Отмечается, что в последнее время значительно расширен круг добавок к портландцементу как пуццолановых, так и спец. (катализаторов, ускорителей твердения, пластифицирующих, повышающих хим. стойкость и т. д.). Отмечается широкое применение в Индии в качестве пуццолановых добавок обожженной глины, а также доменных шлаков. На з-де в Бихаре действует современная флотационная установка для обогащения сырья. Указывается на развитие произ-в, в которых одновременно с цементом получается: чугун, алюминий, серная к-та (из гипса) и т. д. П. В.

65781. Исследование залежей песка, пригодных для испытания цемента. **Пайонк** (Badania złóż piasku z punktu widzenia potrzed przemysłu cementowego. Pająk Franciszek), Cement. Wapno. Gips, 1956, **12**, № 3, 61—63 (польск.)

Для испытания прочности цемента в исследованиях, выполняемых теперь в соответствии с германскими нормами, наиболее подходящим нормальным песком является песок из района Томашова Мазовецкого «Бяла Гура». Однако он дает смесь более низкой прочности, чем немецкий песок, что объясняется шарообразной формой и гладкой поверхностью зерен песка. Е. С.

65782. Некоторые вопросы развития цементной промышленности. **Больковский** (Z problemów rozwojowych przemysłu cementowego. Bolkowski Jerzy), Gospod. planowa, 1956, **11**, № 4, 14—21 (польск.)

65783. Определение свойств шлакопортландцемента при помощи тройной диаграммы «гранулированный шлак — клинкер — гипс». **Крамер** (Die Darstellung der Eigenschaften der Hüttenzemente im Dreistoffsystem «Schlakensand — Klinker — Gips». Kramer W.), Silicates industr., 1956, **21**, № 1, 20—28 (нем.; рез. франц.)

Основные свойства шлакопортландцементов (равномерность изменения объема, сроки схватывания, прочностные характеристики) представлены тройными диаграммами: гранулированный шлак — клинкер — гипс. Эти диаграммы показывают, что в цементы с содержанием клинкера > 50% следует вводить до 8,6% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (4% SO_3). Положительными свойствами отличаются шлаковые цементы с содержанием клинкера до 15% и гипса до 20—25%. Е. Ш.

65784. О влиянии условий хранения портландцементов на их свойства. **Бранденбергер, Эзенвейн, Прейс, Гейгер** (Über den Einfluß der Lagerung auf die Eigenschaften von Portlandzementen. Brandenberger E., Esenwein P., Preis H., Geiger B.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, **22**, № 2, 33—38 (нем.; рез. франц.)

Исследовалось влияние хранения цементов, отличающихся друг от друга содержанием C_3S, C_2S и свободной CaO на воздухе (при 18° и 70% относительной влажности) и без доступа воздуха. Установлено значительное изменение величины теплоты гидратации при хранении на воздухе. Потеря в весе при прокаливании значительная, что объясняется в некоторой степени гидратацией при хранении свободной CaO и имеющегося в цементе полуводного гипса. Наблюдается также и процесс карбонизации. Уд. вес уменьшается на 2—3%, причем при наличии в цементах большого кол-ва свободной CaO; изменение уд. веса происходит в первые 7 суток ~ в 2 раза интенсивнее, чем при небольшом содержании свободной CaO. Начало и интервал схватывания увеличиваются. Устраняется неравномерность изменения объема, однако лишь при доступе к цементу воздуха. Установлено понижение прочности цемента, особенно заметное в раннем возрасте. При хранении цемента происходит также взаимодействие атмосферной влаги с C_3A и C_3S. Интенсивность вышеописанных процессов зависит от минералогич. состава цемента, его дисперсности и кристаллизации составных частей цемента. Г. К.

65785. Некоторые проблемы исследования схватывания цемента. **Барт, Офтедаль** (Noen aktuelle problemer ved cements avbinding. Barth Tom F. W., Oftedahl Chr.), Tekn. ukebl., 1956, **103**, № 13, 269—272 (норв.)

Во время твердения инертные материалы вступают во взаимодействие с цементным тестом в щел. среде. Поверхность кальцита адсорбировала 2,5 *мэкв* радиоактивного Ca на 100*г*, поверхность полевого шпата 0,2—0,5, кварца 0,001. Исследование шлифов показало, что зерно кальцита действует как центр кристаллизации. Схватывание цемента происходит сначала на поверхности зерна кальцита, и от ребер этого зерна исходит рост субмикроскопич. кристаллов, пока вся поверхность зерна не будет сжата кристаллизующимся цементным камнем. Кальцит обладает специфич. действием, которого лишены прочие, применяемые в Норвегии инертные материалы. К. Г.

65786. Требования к качеству цементов, применяемых для тампонажа буровых скважин. **Виттекиндт, Штрибель** (Qualitätsbedingungen für Tietbohrzemente. Wittekindt W., Striebel W.), Erdoel-Z. Bohr- und Fördertechn., 1956, **72**, № 3, 302—309 (нем.)

Цементы, применяемые для тампонажа глубоких скважин, должны обладать необходимыми сроками схватывания при повышенной т-ре и большом давлении, высокой стойкостью против воздействия агрессивных вод, главным образом сульфатных, а также иметь малую вязкость цементного теста, допускающую подачу цемента насосами. Е. Ш.

65787. Исследование физико-механических свойств гидравлических вяжущих веществ, полученных на базе местного сырья Татарской АССР Геологическим институтом Казанского филиала Академии наук СССР. **Хакимов Ф. М., Камышев С. Ф.**, Изв. Казанск. фил. АН СССР, Сер. геол. н., 1955, № 3, 40—43

При исследовании известняков, мергелей и глин Татарской АССР установлена возможность произ-ва из них портландцемента марок «300» — «500». Сырье Щугуровского месторождения по своему составу представляет собой «натурал». Е. Ш.

65788. Применение фосфатных дефлокантов при обработке цементного теста в США. **Ван-Уэйзер, Каллис** (Uso de los defloculantes fosfáticos en el tratamiento de las pastas crudas de cemento, en los Estados Unidos. Van Wazer John R., Callis Clayton F.), Cemento-hormigón, 1955, **21**, № 253, 122—128 (исп.)

Для повышения текучести цементного теста и уменьшения содержания в нем воды рекомендуется применение фосфатных дефлокантов в виде $Na_2P_3O_{10}$ в кол-ве до 0,4%. Н. С.

65789. Автоклавные строительные изделия на базе зол и шлаков электростанций. **Кисляков Л. А.** В сб.: Автоклав. материалы и изделия. М., Гос.

изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1956, 80—86

Излагаются результаты эксперим. работ по использованию зольношлаковых отходов ГЭС от сжигания подмосковного угля в пылевидном состоянии с добавкой к ним извести и цемента с целью получения облегченных крупных блоков, камней, кирпича и плит для перегородок и перекрытий с пределом прочности при сжатии 20—200 *кг/см*² и об. в. 0,8 — 1,6 *т/м*³. Формование изделий осуществлялось вибрированием, прессованием и трамбованием. Твердение происходило в естественных условиях, в камерах пропаривания и в автоклавах. Отмечена недостаточная морозостойкость изделий (от 8 до 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания) и падение прочности в возрасте 1 года. В последующем прочность стабилизировалась. Г. К.

65790. **К методике определения гидродобавок в пуццолановых портландцементах.** **Р а г о з и н а Т. А.,** Докл. АН УзССР, 1956, № 3, 23—25 (рез. узб.)

Предлагается новый весовой метод определения содержания в пуццолановых портландцементах гидравлич. добавок, в том числе глиежа и шлаков, заключающийся в обработке навески цемента сначала уксусной, а затем соляной к-тами. Г. К.

65791. **Ускоренный анализ сырья цементных заводов.** **Ч а п е к** (Rychloanalysa cementárenských surovin. Č a p e k Z.), Stavivo, 1955, **33**, № 11, 377—380 (чеш.)

Описаны рациональные ускоренные методы определения SiO_2, CaO, MgO и Fe_2O_3 в раздельных навесках цементного сырья. Приведены таблицы результатов анализов силикатов скоростными методами в сравнении с классическими. Д. Ш.

65792. **Опыт производства форм из материала «пецол».** **Н о в а к** (Zkušenosti s výrobou pecolových forem. N o v á k Vl.), Sklář a keramik, 1955, **5**, № 10, 227 (чеш.)

Рекомендуется при изготовлении форм для стекла дефицитный бук заменить материалом под названием «пецол», состоящим из 3 ч. пецола и 4 ч. цемента. Описаны методы изготовления форм из пецоловой массы в зависимости от степени сложности их конструкции. Обращается внимание на гладкость поверхности, постоянство и точность размеров изделий, изготовленных в этих формах. Д. Ш.

65793. **Вертикальный теплообменник с разделенным потоком.** **Ш т ю л и н г е р** (Vertikal-Teilstrom-Wärmeaustauscher der Maschinenfabrik Beth, Lübeck. S t ü h l i n g e r W.), Zement-Kalk-Gips, 1954, **7**, № 9, 375—376 (нем.)

Описание технологич. особенностей вертикального теплообменника фирмы Бет (Любек), устанавливаемого у вращающейся цементнообжигательной печи при сухом способе произ-ва. Материл, поступающий в верхнюю газовую камеру теплообменника, распределяется по ряду вертикально установленных труб, имеющих расположенные по винтовой линии лопатки, по которым сыпучий материал скользит вниз. Отмечается, что время, потребное для теплообмена, зависит от крупности помола, влажности и теплопроводности материала и составляет в среднем для данной конструкции 0,5—6 мин. Для охлаждения цементного клинкера потребное время теплообмена составляет $\sim$12 мин. Рассматривается также возможность уменьшения износа резиновых лент транспортера путем периодич. нанесения защитного слоя. Указывается, что в результате многократного нанесения защитного слоя достигается регенерация поверхностного слоя резиновой ленты. Данных о хим. составе и способе изготовления защитных покрытий не приводится. Е. Ш.

65794. **Изучение некоторых особенностей золы и шлака.** **Н и к о л ь, Д о м и н - Б е р ж** (Étude comparée de quelques propriétés relatives aux laitiers et aux cendres. N i c o l A l b e r t, D o m i n e - B e r g e s M a r t h e), Silicates industr., 1955, **20**, № 11, 410—418 (франц.)

Производились хим., спектрографич. и рентгенографич. анализы зол и шлаков с определением т-ры плавления. При изготовлении изделий из этих компонентов с применением водотепловой обработки изучались объемные расширения, проводимость р-ров и их pH. Г. С.

65795. **Производство и использование доменных шлаков в США.** **Х а б б а р д** (The production and utilisation of iron blast furnace slag in the United States of America. H u b b a r d F r e d), Silicates industr., 1955, **20**, № 10, 359—367 (англ.)

Применение доменных шлаков в различных областях техники и строительства США достигло в 1953 г. 27 млн. *т* (74% от всего кол-ва полученных шлаков), в том числе шлаков воздушного охлаждения (ШВО) 22,2 млн. *т*, гранулированных шлаков 2,8 млн. *т* и шлаковой пемзы 2,0 млн. *т*. При дроблении и помоле ШВО в 1953 г. из них было извлечено $\sim$354 тыс. *т* чугуна. Подробно описаны методы накапливания шлаков в ямах и отвалах, методы грануляции, получения шлаковой пемзы и переработки шлаков. Хим. состав шлаков колеблется в пределах (вес. %): SiO_2 33—42, Al_2O_3 10—16, Fe_2O_3 0,3—2,0, MnO 0,2—1,5, CaO 36—45, MgO 3—12, S 1—3. Шлаковая пемза является прекрасным легковесным наполнителем для бетонов и по технич. условиям ASTM должна иметь об. вес в пределах 880—1120 *кг/м*³. Она делится на 2 класса по крупности: от 13 до 4,7 *мм* и от 4,7 до 0 *мм*. Об. вес молотых ШВО обычно $>$1120 *кг/м*³. Нормирована также истираемость шлаков барабанной пробой. Распределение потребления ШВО в США (в %): при строительстве шоссейных дорог и стартовых дорожек аэродромов 32, в сооружениях на битумной связке 25, ж.-д. балластах 22, наполнителях портландцементного бетона 10, произ-ве строительных бетонных блоков 2, как минер. шерсти 2, как утеплительный материал для крыш 2, прочее 5. Многие из крупных американских аэродромов построены с использованием шлаков. Гранулированный шлак используется (в %): на произ-ве гидравлич. цемента 42, в качестве основания или наполнителя для тротуаров, мостовых и шоссейных дорог 39, в бетонных строительных блоках 9, в качестве удобрения в сельском хозяйстве 3, прочее 7. Шлаковая пемза используется главным образом для произ-ва легковесных строительных блоков (97%), а остальное для легковесного строительного бетона. В. В.

65796. **Процесс грануляции тонкомолотого сырья для обжига на клинкер.** **Ф о г е л ь** (Der Granulationsprozeß von Ofenmehlen. V o g e l E r i c h), Silikattechnik, 1954, **5**, № 7, 318—319 (нем.)

Рассматриваются процессы образования и уплотнения зерен при грануляции клинкерной сырьевой смеси. В. К.

65797. **Отмучивающие установки фирмы Реакс для обогащения грунтов и мелких заполнителей.** **Э д е р** (Rheax-Schlämmtechnik in der Steine- und Erdenaufbereitung. E d e r T h e o d o r), Montan-Rundschau, 1955, **3**, Sonderheft, Dez., 305—312 (нем.)

Отмучивающие установки фирмы Реакс разделяют материал по величине зерен, об. весу и форме зерен. Зерна одинакового размера и формы могут быть разделены на сорта по об. весу, а зерна одинакового размера и об. веса на сорта по форме (напр., круглые и плоские, отделение слюды от песка и т. п.). Приводится ряд принципиальных схем отмучивающих установок, выпускаемых фирмой Реакс, а также некоторые све-

XUM

дения по их применению. При вертикальном отмучивании сырье вводится в восходящий поток воды; мелкие частицы, скорость оседания которых ниже скорости движения воды, выносятся через верхний край сосуда; крупные частицы оседают на дно сосуда. Более тщательный рассев достигается в открытых многоступенчатых горизонтальных отмучивателях. Комбинированные отмучивающие установки, состоящие из вертикального и двух горизонтальных отмучивателей, позволяют разделять материал на 3 фракции, напр., 0—0,1 *мм*, 0,1—1 *мм* и 1—5 *мм*. Снижение расхода воды и более тщательный рассев материала достигается путем соединения 2, 3 или 4 горизонтальных отмучивателей в единую замкнутую кольцевую систему. Особо тщательный рассев материалов достигается применением противоточных замкнутых кольцевых систем. Спец. установки для отмучивания густых шламов (содержание твердого р-ра до 400 *г* на 1 *л*) представляют собою последовательно включенные батареи горизонтальных отмучивателей. Е. Ш.

65798. Основы проектирования состава бетонных смесей требуют пересмотра. Улятовский (Zasady projektowania składu mieszanek betonowych wymagają nowelizacji. Ulatowvski Andrzej), Mater. budowl., 1956, **11**, № 3, 74—77 (польск.)

65799. Заполнители с подобранными пустотами в вибрированном бетоне. Изучение соотношения частиц заполнителя. Вильямс (Gap-graded aggregates in vibrated concrete. Fundamental studies of relationships governing particle interference. Williams T. E. H.), Engineering, 1955, **179**, № 4662, 693—698 (англ.)

Определялось влияние подбора заполнителей на прочность при сжатии образцов из вибрированного бетона. П. В.

65800. Жесткие бетонные смеси в промышленности железобетонных изделий. Балатьев П. К., Сорокер В. И., Кайсер Л. А., Довжик В. Г., Бетон и железобетон, 1955, № 6, 197—203

Изучены и рекомендуются колич. характеристика жестких бетонных смесей (ЖБС) и их классификация, а также условия, необходимые для формования изделий из ЖБС различной степени жесткости, и оптимальное содержание песка в ЖБС. Показано, что прочность бетонов на базе ЖБС подчиняется закону В/Ц и при данном В/Ц и полном уплотнении зависит от степени жесткости, за исключением бетонов в раннем возрасте. Результаты исследования позволяют уже сейчас переводить на работу с ЖБС предприятия пром-сти железобетонных изделий. А. М.

65801. О деформативности бетона при сжатии. Таль К. Э. В сб.: Исследование прочности, пластичности и ползучести строит. материалов, М., 1955, 202—207

Испытывались на центральное сжатие 20 призм сечением 10 × 10 *см*, высотой 30 *см*, в том числе 10 призм без арматуры, 10 призм с продольной арматурой из 12 стержней холоднотянутой проволоки диам. ∼5 *мм* с условным пределом текучести арматуры при сжатии ⩽5000 *кг/см*². Прочность через месяц составляла ∼105 *кг/см*². Высказано предположение, что при приложении нагрузки к армированному бетону, особенно при применении арматуры с высоким пределом текучести, происходит перераспределение усилий с ослабленных участков бетона на арматуру. Поэтому не наблюдается резкого нарастания напряжений в бетоне и его деформации могут еще значительно возрасти. Г. С.

65802. Оптимальный зерновой состав заполнителей для бетона. Шванда (Der Bestwert der Kornzusammensetzung von Betonzuschlagstoffen. Schwanda Fritz), Bauingenieur, 1956, **31**, № 2, 41—46 (нем.)

Бетон заданной прочности, при наличии цемента определенной марки, может быть получен при строго определенном В/Ц. Изменением кол-ва цементного теста (или, что то же самое, изменением расхода цемента) можно обеспечить для данного заполнителя требуемую удобоукладываемость бетонной смеси. В случае, если задана марка бетона и подвижность бетонной смеси, регулирование расхода цемента можно осуществить только путем изменения зернового состава заполнителей. Установлено, что наименьший расход цемента имеет место для смесей заполнителей, характеризующихся наименьшей межзерновой пустотностью. Приводятся ф-лы и диаграммы двух-, трех- и более компонентных систем для определения расхода цемента в зависимости от зернового состава заполнителей. Е. Ш.

65803. Дискуссия по статье Раструпа «Теплота гидратации бетона». Хандкок.— Ответ автора (Discussion on «Heat of hydration in concrete» by Erik Rastrup. Handcock M. G.— Authors reply), Mag. Concrete Res., 1955, **7**, № 20, 103—105 (англ.); Beton og jernbetnn, 1956, **8**, № 1, 57—61 (англ., дат.)

Установлена связь между теплотой гидратации цементного теста и т-рой среды и временем. Опыты были проведены с цементным тестом при В/Ц = 0,45 и при выдерживании образцов при 18,50 и 100°. См. РЖХим, 1956, 20048. П. З.

65804. Приборы для производственного контроля свойств пены, применяемой для пенобетонов. Марканов Н. А., Докл. АН УзССР, 1956, № 3, 31—34 (рез. узб.)

Предложен прибор для определения степени вязкости и упругости пеномассы, а также ее структуры и прибор для определения несущей способности пены. Приборы несложны в изготовлении и пригодны для лабор. и производственных испытаний пены. Г. К.

65805. Факторы, влияющие на физические свойства огнеупорных бетонов. Хансен, Ливович (Factors influencing the physical properties of refractory concretes. Hansen W. C., Livovich A. F.), Amer. Ceram.Soc. Bull., 1955, **34**, № 9, 298—304(англ.) См. РЖХим, 1955, 35111.

65806. Новое о жестких бетонах. Сорокер В., Довжик В., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 3, 22—23

Бетоны из жестких смесей при одинаковом В/Ц приобретают бо́льшую прочность, чем бетоны из малоподвижных смесей. Относительная величина этой разницы уменьшается с увеличением возраста бетона и уменьшением В/Ц. Повышение прочности объясняется увеличением относительного содержания крупного заполнителя в смеси заполнителей (увеличением прочности скелета). Е. Ш.

65807. Быстротвердеющие в зимних условиях бетоны для монолитных конструкций. Сизов В. Н., Коротков С. Н., Бюл. строит. техники, 1956, № 4, 4—6

Экспериментально установлено, что длительность выдерживания бетона до его замораживания, длительность выдерживания в опалубке и до его загружения могут быть сокращены путем применения быстротвердеющих цементов. Особенно большой эффект дает сухой增 вибродомол быстротвердеющего цемента и введение в бетонную смесь 2% $CaCl_2$. Сухой домол цемента в сочетании с $CaCl_2$ эффективен также при применении обычных портландцементов. Так, напр., образцы, изготовленные на воскресенском цементе, подвергнутом вибродомолу с добавкой 2% $CaCl_2$, и замороженные в возрасте 1 суток, к 28-суточному возрасту твердения при положительной т-ре (+15°) имели прочность на 34% больше, чем образцы на исходном цементе в том же возрасте.

При замораживании в возрасте 3 суток прочность образцов оказалась выше на 44% по сравнению с контрольными. Г. К.

65808. Производство пористых заполнителей для легких бетонов. Гробокопатель С. Б., Осовик Б. А., Элинзон М. П., Попов Л. Н., Гор. х-во Москвы, 1956, № 4, 21—24

Описание опытной агломерационной установки карусельного типа и технологич. процесса получения пористого заполнителя (агломерированных шлаков и зол). Сущность процесса получения пористого заполнителя заключается в кратковременной термич. обработке при 1200—1500° кусковых шлаков, глинистых материалов и зол. Сырье должно содержать (или в него следует вводить) до 10—12% угля. Спеканию в пористые глыбы подвергаются гранулы, предварительно приготовленные на грануляторе при увлажнении сыпучей сырьевой смеси водой или глиняной суспензией. На пористом заполнителе может быть получен бетон с пределом прочности при сжатии 20—120 *кг/м*^{3} при об. в. 1000—1800 *кг/м*^{3}. Г. К.

65809. Прочность бетона и методика испытания. Шульце (Druckfestigkeit und Prüfung von Beton. Schulze Walter), Bauzeitung (DDR), 1956, **10**, № 1, 23—26 (нем.)

65810. Прогресс в области приготовления бетонов и растворов за 10 лет. Дрёгслер (Fortschritte der Mörtel- und Betontechnik im letzten Jahrzehnt. Drögsler O.), Österr. Bauzeitschrift, 1956, **11**, № 1, 1—7 (нем.)

65811. Автоматизированный бетонный завод непрерывного действия. Огиевич В. А., Механиз. трудоемких и тяж. работ, 1956, № 2, 8—12

З-д состоит из дозировочного и смесительного отделений. Дозирование материалов производится автоматически дозаторами непрерывного действия С-313 производительностью 100 *т/час*. Вода дозируется объемным дозатором непрерывного действия поплавкового типа. Сдозированные материалы поступают через сборочный транспортер в бетономешалку непрерывного действия С-314 производительностью 120 *м*^{3}*/час*, представляющую собой вращающийся цилиндрич. барабан, снабженный транспортирующими и смешивающими лопастями, которые укреплены на внутренней стенке барабана. Сравниваются показатели работы з-дов цикличного и непрерывного действий. Приведены конструктивные недостатки опытного з-да, выявившиеся в процессе эксплуатации. Г. К.

65812. Добавка мелкозернистых песков в крупнопористый бетон. Константинов В., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 2, 23

Для повышения прочности крупнопористых бетонов и уменьшения расхода цемента рекомендуется добавлять к смеси цемента и щебня еще 150—200% мелкозернистого песка, крупность зерна которого не превышает 0,5 *мм*. Прочность бетона при этом увеличивается в 1,5—2 раза, а об. вес на 8—10%. В. Т.

65813. Высокопористые легкие бетоны. Дубенецкий К. Н., Бюл. строит. техники, 1956, № 3, 13—15

Разработан новый вид легкого бетона, отличающегося от легкого бетона обычной структуры отсутствием песка и, следовательно, меньшим (на 25—40%) об. весом, а от ячеистого — наличием жесткого скелета из крупного заполнителя, исключающего осадку бетонной массы. В. Т.

65814. Новые бетоносмесители. Ратсман (Neuartige Betonmischer. Rathsmann Erich), Strassen-und Tiefbau, 1955, **9**, №12, 783—784 (нем.)

Описаны конструкция и принцип работы бетономешалок типа FN-250 и FAE-500. Производительность 1-й 15 *м*^{3}*/час*, а 2-й — 20 *м*^{3}*/час*. В. Т.

65815. Новый дозатор для бетономешалки. Ридиг (Neuartige Zuteileinrichtung für Betonmischer. Rieding), Strassen- und Tiefbau, 1955, **9**, № 12, 784 (нем.)

Дозатор работает автоматически. Компоненты содержатся в четырех отдельных отсеках и высыпаются через их нижние отверстия на короткий транспортер. Кол-во прошедшего материала регулируется шибером и фиксируется на шкале. Производительность дозатора при непрерывной работе 12—30 *м*^{3}*/час*. Ошибка дозировки <2%. В. Т.

65816. Физическая структура и инженерные свойства бетона. Пауэрс (The physical structure and engineering properties of concrete. Powers T. C.), Cement, Lime and Gravel, 1956, **30**, № 9, 483—490 (англ.)

Автор характеризует основные свойства свежего цементного теста и отвердевшего цементного камня. Различие физ. свойства цементного камня связано с различием уд. объема твердой фазы. На диаграмме показан процесс гидратации цемента для разных значений В/Ц от 0,19 до 0,95. Графически представлены объемы, занимаемые вначале частицами цемента и воды, а затем продуктами гидратации, причем объем последних превосходит первоначальный объем, занимаемый цементом. После полной гидратации цемента в образцах, приготовленных с большим значением В/Ц, часть объема занята свободной водой и, наоборот, в образцах с небольшим значением В/Ц имеются пространства, не заполненные водой. Плотность цементного геля 2,15, пористость 26%, уд. поверхность 250 *м*^{2}*/г* или 650 *м*^{2}*/см*^{3}, диаметр зерен 87А. Плотность самого теста зависит от кол-ва геля в нем. Гель — зернистый или волокнистый материал, в нем имеются поры. Пространство, которое ранее было заполнено водой, впоследствии частично заполняется пористым гелем. Оставшаяся незаполненная часть называется капиллярной пористостью. Таким образом, в тесте следует различать два класса пористости. Приведен график зависимости теплоты гидратации цемента от кол-ва связанной воды. Для $3CaO \cdot SiO$ и $2CaO \cdot SiO_2$ эта зависимость линейная. Уд. поверхность геля является функцией состава цемента. П. З.

65817. Сводное сообщение о цементном бетоне для защитных экранов. Галлахер, Кицес (Summary report on portland cement concretes for shielding. Gallaher R. B., Kitzes A. S.), U. S Atomic Energy Comm. Repts, 1953, ORNL—1414, 1—30 (англ.)

Для защитных экранов (ЗЭ) желательно применять бетон высокой плотности в целях уменьшения толщины стенок экрана. Бетон для ЗЭ должен также удовлетворять требованиям прочности, удобоформуемости, устойчивости свойств под воздействием радиации и различных переменных условий окружающей среды (влажность, т-ра). ЗЭ делаются из обычного бетона на гравии или щебне или из бетона с тяжелыми заполнителями: барит, лимонит, колеманит и лом металла. Приведены физ.-мех. свойства заполнителей и изготовленного из них бетона. Для сопоставления приведены аналогичные данные для обычного бетона. Уд. вес бетона 4,0, об. в. 2544 *кг/м*^{3} Об. веса бетона на барите 3500 *кг/м*^{3}, на барите и лимоните 3250 *кг/м*^{3}, на лимоните и колеманите 3100 *кг/м*^{3}, на ломе металла 5800—6000 *кг/м*^{3}. Прочность бетона на обычных заполнителях ($\gamma = 2304$ *кг/м*^{3}) и прочность бетона на барите ($\gamma = 3488$ *кг/м*^{3}) в возрасте 28 суток была одинаковой, равной 245 *кг/см к*; коэфф. теплопроводности при 92° были также равными, уд. теплоемкость обычного бетона на 20% выше уд. теплоемкости бетона с заполнителем (баритом). Стоимость бетона на барите почти в 9 раз превышала стоимость обычного бетона. Если барит содержит 0,24% опала и 5% халцедона, то

рекомендуется применять его лишь с цементом, содержащим небольшое кол-во щелочей, чтобы избежать разрушений бетона вследствие р-ций между заполнителем и щелочами цемента. П. З.

65818. Пути применения механики упруго-вязко-пластичных сред к решению задач о формовании железобетонных элементов. Десов А. Е. В сб.: Исследование прочности, пластичности и ползучести строит. материалов, М., 1955, 138—169

Анализ основных способов формования бетонной смеси (вибрирования, виброштампования, прокатки) с позиций теории упруго-вязко-пластичных сред. Основными факторами, влияющими на режим формования, являются структурная вязкость, предельное напряжение сдвигу, мгновенный модуль упругости и время релаксации бетонных смесей. Приводится описание аппаратуры и результаты эксперим. и камеральных работ по изучению вышеуказанных факторов. Г. К.

65819 К. Технология получения изделий из чистых бериллия и окиси бериллия для их применения в ядерных реакторах. Сост. **Meepсон Г. А.**, (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использованию атомной энергии). М., 1955, 9 стр.

65820 Д. Исследование влияния некоторых технологических факторов в производстве совелита на свойства материала и условия его применения в конструкции. Каменецкий С. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. инж.-строит. ин-т, М., 1956

65821 Д. Исследование свойств минерального волокна как заменителя органического в производстве гидроизоляционных и кровельных материалов. Сухова Л. А. Автореф. дисс. канд. техн. н. Всес. н.-и. ин-т стекла, М., 1956

65822 Д. Влияние интенсивности аспирации на основные показатели работы трубных цементных мельниц. Крыхтин Г. С. Автореф. дисс. канд. техн. н. Всес. н.-и. ин-т стекла, М., 1956

65823 Д. Изучение зависимости объемных деформаций и механической прочности портландцемента от добавки к нему негашеной молотой извести. Алексенко Н. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. политехн. ин-т, Киев, 1956

65824 Д. Экспериментальное исследование ползучести легкого бетона на естественных пористых заполнителях. Карапетян К. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ереванск. политехн. ин-т, Ереван, 1956

65825 Д. К вопросу использования в бетоне песка с повышенным содержанием лёссовидных примесей. Субботин С. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т сооруж. АН УзССР, Ташкент, 1956

65826 Д. Вакуумирование бетона на естественных пористых заполнителях. Матузов Т. Г. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т стройматериалов и сооруж. М-ва пром-сти строит. материалов АзербССР, Ереван, 1956

65827 П. Способ приготовления высокодисперсных смесей SiO_2 с окислами металлов или силикатов. Подшус (Verfahren zur Herstellung von hochdispersen Kieselsäure-Metalloxyd-Gemischen bzw. Silikaten. Podschus Ernst) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 927442, 9.05.55

Способ состоит в следующем: р-ры щел. силикатов смешивают с р-рами солей, основания которых сравнительно трудно растворяются в воде и дают щел. р-цию. К смеси добавляют к-ты, и образовавшийся при помешивании осадок замещается р-рами солей металлов, гидрат окиси которых труднее растворим, чем основание первоначального р-ра соли; в результате образующаяся смесь SiO_2 с гидратом окиси металла или силиката отфильтровывается, промывается и сушится. Пример: к 2 *л* 0,22 *M* р-ра $CaCl_2$ приливают при помешивании 2 *л* р-ра жидкого натриевого стекла с 0,2 моля Na_2O и 0,7 моля SiO_2 в 1 *л*. Сюда при помешивании добавляют 66 *мл* 6 н. HCl. После 10 мин. помешивания образуется осадок, который по отношению к SiO_2 содержит только половину кол-ва CaO. Осадок отсасывают на фильтре Нутча и снова взмучивают в 3 *л* воды. Затем к суспензии добавляют при помешивании 0,14 *M* р-ра $AlCl_3$. Таким образом получается очень тонкий продукт, который содержит только половину Al по сравнению с продуктом, получаемым без применения HCl. С. Т.

65828 П. Способ удаления железа из обогащенных железом бокситов и им подобных материалов, как алюмосиликатов и продуктов их разложения. Фогель (Verfahren zur Entfernung des Eisens aus eisenreichen Rohbauxiten und ähnlichen Ausgangsmaterialien wie Tonerdesilikaten und deren Zersetzungsprodukten. Vogel Friedrich). Пат. ГДР 10907, 7.12.55

Способ состоит в 1) примешивании к исходным материалам угля или других образующих уголь в-в, которые при соответствующих т-рах восстанавливают железистые соединения в губчатое Fe; 2) извлечении этого Fe в виде карбонильного Fe или с помощью электромагнита; 3) растворении Fe в H_2SO_4, когда хотят получить окись Fe, и в хлорном Fe, когда нужно получить электромагнитное Fe. С. Т.

65829 П. Обработка волластонита. Кепрел (Treatment of wollastonite. Kapral A. M.), Австрал. пат. 164606, 1.09.55

Способы расслаивания, осаждения и очистки волластонита состоят: в предварительном дроблении исходного материала на грубые куски, в обработке разб. H_2SO_4 до образования колл. р-ра, в обработке р-ра добавлением одного или нескольких осадителей, которые в присутствии H_2SO_4 и воды способны отдавать или получать электрич. заряды, а также нейтр-ции очищ. осажденного продукта щелочами, в фильтрации и сушке его при повышенной т-ре. С. Т.

65830 П. Предохранение поверхности стекла от выщелачивания. Уно, Фуруути (硝子表面の焼けの防止法・宅野逵路，古内重正), [旭硝子株式會社, Асахи гарасу кабусики кайся] Япон. пат. 7733, 7734, 7735, 24.10.55

Содержание органич. в-в в щел. р-рах оказывает большое влияние на выщелачивание поверхности стекла. Установлено, что водорастворимый декстрин является хорошим замедлителем процесса выщелачивания. Приведены данные, характеризующие толщину слоя стекла, выщелачиваемого р-ром NaOH в зависимости от конц-ии декстрина в этом р-ре, т-ры и времени. Выщелачивание поверхности стекла может быть также замедлено путем покрытия ее бумагой или тканью, обработанными замедлителями; такого же эффекта можно достигнуть при промывке стекла жидкостью, содержащей замедлитель. Эффективность действия декстрина можно повысить добавлением к нему винной, яблочной и других оксикислот. Замедлителями могут также являться в-ва, содержащие ионы Ca. С. И.

65831 П. Выпуклое листовое стекло. Карсон, Уайт (Cintrage des feuilles de verre. Carson Frank J., White Gerald) [Libbey-Owens-Ford Glass Co.]. Франц. пат. 1097088, 29.06.55 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 6, 324 (франц.)]

Выпуклые передние или задние стекла автомобилей изготовляются в особых составных формах методом гнутья. Лист стекла укрепляется не только с торцов,

XUM

но и на промежуточных точках составного суппорта для уменьшения их прогиба. Листы стекла у концов формы подвергаются повышенным давлениям; стекло лучше прилегает к тем частям формы, на которых имеются наибольшие изгибы. Г. С.

65832 П. Оптическое свинцовое стекло (Verre flint d'optique) [Ernst Leitz G. m. b. H. Jenaer Glaswerk Schott& Gen.]. Франц. пат. 1096871, 27.06.55 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 6, 323 (франц.)]

Бесцветные стекла с показателем преломления выше $n_D = 1{,}8$ и постоянной Аббе $\nu = 27-30$ содержит 88—90 вес.% ортофосфата Pb, 2—15% окиси вольфрама, 5—15% метафосфата элементов II группы периодич. системы или от 2—10% фосфорной к-ты. Примерный состав (в %): $Mg(PO_3)_2$ 10,8; $Pb_3(PO_4)_2$ 87,0; WO_3 2,2; $n_D = 1{,}8226$, $\nu = 29{,}7$. Г. С.

65833 П. Получение закаленного листового стекла, покрытого токопроводящей пленкой. Гейзер (Procédé de fabrication de feuilles de verre recouvertes d'une pellicule et trempées. Gaiser Romey A.) [Libbey-Owens-Ford Class Co]. Франц. пат. 1091905, 15.04.55 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 5, 265 (франц.)]

Описаны процесс и аппаратура для произ-ва стеклянных листов или пластинок, покрытых с одной стороны прозрачным слоем проводящего ток соединения, напр. $SnCl_4$. Стекло нагревается в печи до т-ры, близкой к размягчению; затем одна сторона подвергается быстрому охлаждению, а на другую сторону пульверизацией наносится р-р $SnCl_4$, после этого производится резкое охлаждение листа одновременно с обеих сторон. Механич. прочность полученных таким способом листов меньше на $^1/_4$ прочности закаленных листов того же стекла до нанесения на них проводящей пленки. Обработанные описанным способом стекла не обледеневают; из них изготовляются передние стекла самолетов. С. И.

65834 П. Способ производства листового стекла. Лайбл, Гёрк, Лёбль (Způsob výroby tabulového skla. Laibl František, Goerk Herbert, Löbl Erich). Чехосл. пат. 82896, 1.09.54

Глинозем и щелочи вводятся в шихту в виде минер. фонолита. Е. С.

65835 П. Производство прозрачного электропроводящего стекла. Джанг (Production of transparent electroconductive article. Junge Albert E.) [Pittsburgh Plate Class Co.] Канад. пат. 510787, 8.03.55

Описан метод изготовления стеклянных изделий с прозрачным электропроводящим покрытием. Натриево-кальциевое стекло состава (в вес.%): Na_2O и K_2O 10—35, CaO 5—25 (но $\geqslant 5$ вес. % Na_2O и K_2O), SiO_2 50—75, Al_2O_3 0—20 нагревается при т-ре $>260^0$, но ниже т-ры размягчения стекла; нагретое стекло приводится в соприкосновение с кремнефтористоводородной к-той, а затем с разложившимся соединением Sn. При 260—660° на поверхности стекла отлагается прозрачный электропроводящий слой SnO_2. Для нанесения покрытия можно применять также $SnCl_4$. И. М.

65836 П. Способ получения прочной кислотоустойчивой окрашенной четкой надписи на стеклянных мерных сосудах. Фирн (Verfahren zum Herstellen von Meßgeräten aller Art aus Glas mit dauerhaft und insbesondere säurefest eingefärbter, gut kenntlicher Beschriftung. Firn Curt). Пат. ФРГ 930105, 11.07.55

Этот способ применим к любым видам стеклянных мерных сосудов (колбы, бутылки, стаканы, пипетки, трубки и т. п.), на которые обычно наносится градуировка травлением или механич. путем. При заполнении этих сосудов жидкостью градуировка становится плохо видимой; что затрудняет правильность отсчетов. Втирание красок в штриховку не обеспечивает длительной ее устойчивости. Преимущества предлагаемого способа выражаются в том, что штриховка и ее окрашивание производятся на мерных сосудах при повышенной т-ре (500—550⁰) путем обжига этих изделий. С. И.

65837. П. Закалка стеклянных изделий путем их погружения в жидкость. Кантен, Розей (Procédé pour la trempe d'objets en verre, transparents ou colorés, par immersion dans des liquides. Quentin Alberto, Rosei Luciano) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1095746, 6.06.55 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 5, 278 (франц.)]

Процесс, применяемый для закалки боросиликатных стекол, обладающих небольшим коэфф. расширения ($3{,}5\times10^{-6}$ при 0—300°), характеризуется тем, что изделия непосредственно после выхода из формы или из нагревательной печи при т-ре, близкой к т-ре размягчения стекла, погружаются в жидкость, имеющую комнатную т-ру или еще более низкую. Изделия неравномерной толщины подвергаются после закалки термич. обработке для выравнивания т-ры. В качестве закалочной жидкости можно применять масло с т. воспл. $>200°$. Закаленные таким образом изделия можно подвергать непосредственному действию пламени; в результате сильного удара такие изделия распадаются на мелкие осколки. С. И.

65838 П. Закалка стеклянных изделий. Кантен (Procédé pour tremper des articles en verre, dans le but de leur donner une résistance maximum aux heurts et aux brusques écarts de température, de même qu'au contact direct des flammes et des corps à haute température. Quentin Alberto) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1095200, 27.05.55 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 5, 274 (франц.)]

Предложен способ закалки изделий, напр. тарелок или пластин из боросиликатного стекла, содержащего $\sim 80\%$ SiO_2 и обладающего коэфф. расширения при 50—450° $\geqslant 3\cdot10^{-6}$ и $\leqslant 4\cdot10^{-6}$. Закаливаемое изделие подается по наклонной плоскости на бесконечную конвейерную ленту, проходящую последовательно через нагревательную печь, закалочное устройство с охлаждающим воздухом и камеру для выравнивания т-ры изделия, после этого изделие сходит с конвейера по другой наклонной плоскости. С. И.

65839 П. Улучшение полировки зеркал. Лагутт (Perfectionnement au polissage des glaces. Lagoutte B.). Франц. пат. 1095538, 3.06.55 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 5, 275 (франц.)]

Шлифовка и полировка ленты зеркального стекла производилась одновременно с двух сторон следующим образом: движущаяся по горизонтальному конвейеру лента стекла полируется войлочными кругами с верхней стороны, затем эта лента системой роликов, расположенных по дуге радиусом 10 *м* в вертикальной плоскости, загибается вверх, снова выпрямляется и движется по конвейеру в обратном направлении. С. Т.

65840 П. Способ отделки стеклянных тканей, пряжи или волокон. Крчма (Způsob úpravy skleněných tkanin, přízí nebo vláken. Krčma Radko) Чехосл. пат. 83906, 1.05.55

Ткань, пряжа или волокна пропитывают хлорированными углеводородами, напр. хлорированным парафином или петр. эфиром, отдельно или в смеси с хлоркаучуком в их первоначальном виде или с определенными р-рителями и добавками (стеарин, аммиак, желатина) в жидком или эмульг. состоянии. Е. С.

65841 П. Способ и аппарат для получения стеклянных волокон. Сталего (Förfaringssätt och apparat för framställning av glasfibrer. Stalego C. J.)

[Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Швед. пат. 150508, 28.06.55

Описан способ получения стеклянных волокон путем введения стеклянной нити в поток горячих газов, выбрасываемых с большой скоростью из камеры горения; в этом потоке нить плавится, а расплавленное стекло уносится газами в виде очень тонких волокон. Способ отличается тем, что стеклянную нить непосредственно перед введением в поток горячих газов нагревают до т-ры, близкой к т-ре размягчения стекла. К. Г.

65842 П. Стеклянная бумага. Лабино (Glass paper. Labino Dominick) [L. O. F. Glass Fibers Co.]. Пат. США 2728699, 27.12.55

Стеклянная бумага изготовляется из стеклянного волокна различного, но строго определенного диаметра. Волокна по величине диаметра располагаются в соотношении 4 : 3 : 2 : 1 и ориентируются в заданном направлении. Диаметр волокон $\leqslant 1\ \mu$. И. М.

65843 П. Способ производства пористых изделий из стекла, кварца и плавленого базальта. Ратай, Паул (Způsob výroby průlinčitých téles ze skla, křemene neb taveného čediče. Rataj Jiří, Paul Jaromír). Чехосл. пат. 82933, 1.09.54

Описан способ произ-ва пористых изделий, предназначенных для применения в качестве фильтрующих материалов или диафрагм, путем сплавления мелких стеклянных кварцевых или базальтовых частичек правильной шарообразной формы. Е. С.

65844 П. Метод нанесения связывающих веществ на минеральную шерсть; удаление излишков и высушивание шерсти. Моз, Викель (Method of applying a bonding agent to mineral wool; excess removal, and drying thereof. Meauze Francois, Wiquel Valentino) [Vetreria Italiana Balzaretti Modigliani S. p. A.]. Пат. США 2698260, 28.12.54

Патентуется метод нанесения связывающего в-ва (СВ) на слой из минер. шерсти (МШ). Движущийся в одном направлении непрерывный слой МШ пропитывают жидким СВ. Струя горячего газа, свободного от O_2, дует на поверхность слоя МШ, выдувает излишек СВ и высушивает СВ, приставший к МШ. После описанной обработки МШ покрывается тонкой пленкой СВ. И. З.

65845 П. Способ отделения корольков от минеральной ваты, особенно базальтовой ваты. Хейдлер, Юренкова, Ваверка (Způsob odstraňování nevláknitých podílů ze surové minerální vaty, zvláště vaty čedičové. Heidler Karel, Jurenková Eva, Vaverka Jiři). Чехосл. пат. 84044, 1.03.55

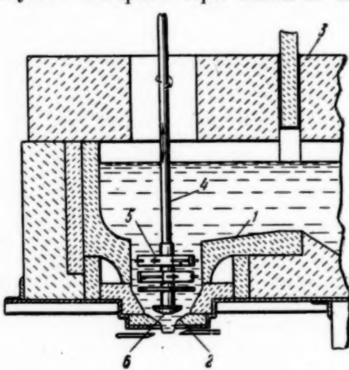
Минеральная вата загружается в жидкость, напр. в воду, причем быстрое движение жидкости способствует отрыву корольков, более тяжелых, чем собственно волокна ваты, которые постепенно отделяются, всплывая. Вода циркулирует с помощью мешалки или другого приспособления, помещаемого в чан, разделенный перегородкой; спец. приспособление отбрасывает корольки к стенке или на сито. Е. С.

65846 П. Токопроводящие слоистые стеклопластики (Filaments et tissus de fibres de verre, de silice ou analogues, présentant une résistance électrique, et matériaux plastiques stratifiés des utilisant) [Lab. Acrylux]. Франц. пат. 1091857, 15.04.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 5, 265 (франц.)]

Нити и ткани из стеклянного волокна становятся проводниками тока благодаря нанесению на них пылевидного углерода в инертной атмосфере. Пропитывая эти нити или ткани синтетич. смолами, получают армированные материалы, обладающие определенной электропроводностью, из которых можно отформовать панели, трубы и нагревательные сосуды. Эти изделия могут обладать небольшой тепловой инерцией, благодаря чему можно осуществлять быстрое повышение или понижение т-ры. С. И.

65847 П. Устройство для перемешивания стекломассы и для питания ею. Спремулли (Anordning för omröring och matning av smält glas. Spremulli P. F.) [Corning Glass Works]. Швед. пат. 142482, 13.10.53

Устройство для перемешивания стекломассы и питания ею состоит из вертикального цилиндрич. кармана 1 печи с отверстием 2 в дне кармана по оси его; стекломасса поступает в карман через канал 3. По оси кар-



мана установлен вал 4 с лопастями 5. Вал вращается и подвижен в осевом направлении. На нижний конец вала насажена пробка 6, закрывающая выпускное отверстие 2, положением которой регулируют питание стекломассой через отверстие 2. К. Г.

65848 П. Усовершенствование плавки стекла и других аналогичных материалов (Perfectionnement aux fours de fusion du verre ou matières analogues [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Troduits Chimiques de St-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1100911, 26.09.55 [Verres et réfract, 1956, 10, № 1, 224—225 (франц.)]

Для регулирования обратного потока холодного стекла, поступающего из выработочного отделения в рафинажное, в протоке (П) помещают лопасть из огнеупорного материала (напр., из графита), длина которой равна ширине П; эта лопасть укреплена на валу и может вращаться в П вокруг горизонтальной оси. Высота лопасти меньше высоты П, а ее ось вращения располагается ниже середины высоты П.

Такая конструкция позволяет установить лопасть вплотную к наружной стенке П, прекратив таким образом обратный поток холодного стекла из выработочного отделения, оставляя в то же время между верхней частью лопасти и верхней стенкой П проход для стекломассы, поступающей из аффинажного отделения. Управление вращением вала с лопастью может осуществляться вне печи. С. И.

65849 П. Ванные печи (Furnaces operating with a liquid bath) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St.-Gobain., Chauny et Cirey]. Англ. пат. 693072, 24.06.53

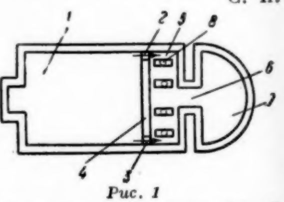


Рис. 1

В стекловаренной ванной печи с разделенным бассейном, имеются вертикально расположенные мешалки, проходящие через под, которые могут быть использо-

ваны также и в качестве электродов. Упомянутые комбинированные мешалки-электроды *8* (рис. 1) могут быть расположены в рафинажной зоне *5*, питаемой стекломассой из варочной зоны *1* через протоки *2* и *3* по краям моста *4*. Мешалки-электроды снабжены головками прямоугольной формы, погружаемыми в стекломассу примерно на уровне протоков. Канал *6* ведет к выработочному отделению *7*. В другом варианте (рис. 2) небольшой рафинажный бассейн *9*, имеющий входные и выходные каналы соответственно *10* и *11*, снабжен тремя вертикальными электродами *12*, *13* и *14*, присоединенными к трем фазам источника трехфазного переменного тока, причем первые два из них имеют круглую головку *12a* и *13a* соответственно, а третий — прямоугольную головку *14a*. Указанный выше электрод *14* может вращаться и высота его регулируется в соответствии с нагревом. А. М.

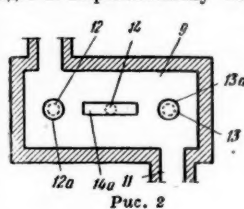


Рис. 2

65850 П. Отражательная печь для эмалирования проволоки и полосового материала. Фиала (Sálací pec pro průchozí materiál, obzvláště ke smaltováni drátů a pásového materiálu. Fiala Josef) Чехосл. пат. 82883, 1.09.54

Печь характеризуется тем, что поверхностями отражения тепловых лучей являются цилиндрич. поверхности с эллиптич. сечением, причем источники тепла и эмалируемые изделия лежат на двух опорах, параллельных продольной оси цилиндра, образующих геометрич. место фокусов эллипсов поперечных сечений; каждые два соседние эллипса имеют общий фокус. Части отражающих поверхностей могут передвигаться. Е. С.

65851 П. Средство и способ герметичной впайки металла в стекло. Грзек, Эспе (Prostředek a způsob pro těsny zátav kovu do skla. Hrzek Bohuslav, Espe Werner). Чехосл. пат. 83935, 1.05.55

Материал для впайки металла, в частности, хромистой стали, состоит из р-ра буры в спирт. р-ре $C_2H_3O_2Na$ или в воде, смешанного с окисью металла. Металл перед впайкой нагревается ВЧ-током в тесном соприкосновении с уплотняющим материалом, которым он покрывается после обработки песчаной струей до нужного размера. На той стороне, которая после впайки будет служить токоподводом, уплотняющий материал снимается. Металл может применяться в виде стержней или проволоки. Е. С.

65852 П. Впайка пробок из твердого стекла в металлические кольца. Шварц фон Бергкамп (Verschmelzung von pfropfenförmigen Teilen aus Hartglas mit ringförmigen Metallteilen. Schwarz v. Bergkamp Erich) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 927096, 28.04.55

При впайке пробок из твердого стекла (коэфф. расширения $\sim 50 \cdot 10^{-7}$) в кольцеобразные металлич. детали внутренние стенки последних испытывают сильное напряжение после охлаждения стекла. Для спайки со стеклом предлагается применять сплавы (в %): Fe с Co 20, Ni 30, Mn 0,5—5,0. В целях лучшего сплавления металла со стеклом рекомендуется наносить предварительно на внутреннюю поверхность металлич. кольца тонкий слой стекла, либо применять в качестве клеящего слоя оксидную пленку NiO или CoO, либо наносить предварительно суспензию из окислов металлов и тонкоизмельченного стекла. С. И.

65853 П. Способ соединения керамических деталей между собой или с металлическими деталями (Procédé d'assemblage d'objets céramiques entre eux ou à des objets métalliques.) [N.V. Philips'Gloeilampenfabrieken] Франц. пат. 1100497, 20.09.55 [Ind. céram., 1955, № 470, d16 (франц.)]

Способ состоит в приготовлении смеси окиси Ag или металлич. Ag с окисью Cu или с Cu, которую помещают между соединяемыми деталями и затем нагревают не в восстановительной атмосфере при 945°. С. Т.

65854 П. Покрытия для керамики и каменных материалов. Рассел (Coating ceramic and masonry products. Russel Alexander H.). Канад. пат. 515643, 16.08.55

Процесс покрытия керамич. и каменных материалов с незначительной пористостью состоит в нанесении методом пульверизации на подогретую до 50—120° поверхность растворимых в летучих р-рителях смол (меламиноформальдегидной, мочевиноформальдегидной) и смеси меламиноформальдегидной и алкидной. По испарении р-рителя эти смолы образуют на поверхности прочный блестящий водонепроницаемый твердый слой. С. Т.

65855 П. Трубки из плавленого кварца (Parois et parties de parois en quartz fondu et procédé pour leur fabrication) [Heraeus Quarzschmelze G. m. b. H.]. Франц. пат. 1092665, 14.04.55. [Verres et réfract., 1955, 9, № 5, 266—267 (франц.)]

Газосветные трубки, напр. для ртутных ламп, предназначенные для получения УФ-лучей, сплавляются из двух частей: внутренней — из очень чистого плавленого кварца, особенно устойчивого к парам Hg, и наружной — из плавленого кварца, содержащего примеси (0,003—0,2%) окислов металлов, поглощающих определенные линии в УФ-части спектра (для терапевтич. ламп). Коэфф. расширения внутренней части равен $0,5 \times 10^{-6}$, наружной $(0,8—0,9) \times 10^{-6}$. Описан процесс изготовления трубок из плавленого кварца. С. И.

65856 П. Метод глазурования. Фальк (Glazing method. Falk Bror J.) [Upsala-Ekeby Aktiebolag]. Пат. США, 2723206, 8.11.55

Метод состоит в распыливании суспензии глазури на полое изделие, вращающееся на подставке, двумя шприц-аппаратами, направленными так, что один из них глазурует внутреннюю поверхность изделия, а другой—внешнюю. Глазурь подается из резервуара с помощью насоса. Распыливание производится сжатым воздухом, подводимым спец. трубками к шприц-аппаратам. Излишки глазури при распыливании стекают обратно в резервуар и снова поступают в работу. С. Т.

65857 П. Метод покрытия стеклянных изделий слоем глазури, эмали или подобного материала. Вейлен (Method of coating bodies with a layer of glazing, enamel or similar material. Wijlen Heimen B. van) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Канад. пат. 516982, 27.09.55

Метод плотного соединения разрозненных частей стеклянного изделия (электродной трубки, баллона лампы накаливания и пр.) состоит в том, что стеклянные части в местах соединения спаиваются стеклянным порошком при определенной т-ре. Для этой цели можно применять порошок фритты, глазури, смешав его со связкой, напр. парафином; порошок предварительно расплавляется, наносится на места соединения обрабатываемого изделия и нагревается до улетучивания парафина. И. М.

65858 П. Формование керамических изделий (Manufacture of ceramic mouldings) [Philips Electrical Industries, Ltd]. Англ. пат. 719498, 1.12.54 [Brit. Clayworker, 1955, **63**, № 755, 370—371 (англ.)]

Патентуется способ формования под вакуумом керамич. изделий в матрицах, устанавливаемых в фильтр-прессе; жидкость (вода, спирт, ацетон или эфир), при-

менявшаяся при приготовлении массы, отжимается, отводится в приемник и повторно используется. Процесс позволяет значительно снизить содержание воздуха в сформованном изделии и тем самым повысить сопротивляемость разрушению под действием тока высокого напряжения. Приведена схема пресса. Г. М.

65859 П. **Улучшение керамики с высокой диэлектрической постоянной на основе титаната бария и способ ее изготовления** (Perfectionnements aux céramiques à haute constante diélectrique à base de titanate de baryum et à leurs procédés de fabrication.) [Cie Gle de Télégraphie Sans Fil.]. Франц. пат. 1102534, 24.10.55 [Ind. céram., 1955, № 470, d16 (франц.)]

Водонепроницаемый керамич. диэлектрик с диэлектрич. постоянной >2000 с колебаниями $\pm 10\%$ в пределах т-р от -20 до $+80°$ с относительно малым углом диэлектрич. потерь и высокими изоляционными свойствами получается из смеси следующих материалов (в *г*): $BaTiO_3$ 100, CeO_2 1—3, TiO_2 0,1—1, MgO электроплавления 0,1—1. С. Т.

65860 П. **Способ обжига тонкокерамического материала, особенно фарфора. Барцик** (Verfahren zum Brennen von feinkeramischem Material, insbesondere von Porzellan. Barzik Heinrich). Пат. ГДР 9319, 19.03.55

На образование черепка фарфора при обжиге его в круглых периодич. печах из кол-ва тепла, развиваемого в топках, расходуется лишь 2%. Значительная доля в перерасходе топлива падает на неполноту его сгорания в восстановительном периоде. Для устранения перерасхода топлива по этой причине предлагается необходимую восстановительную среду для обжига фарфора создавать в объеме капселя путем внесения в него тонкомолотого угля, опилок или кокса, которые могут быть применяемы и с пластичной глиной в виде пасты или отпрессовок. Процесс обжига горна при этом будет происходить при полном сгорании топлива, чем, помимо меньшего его расхода, достигается и ускорение процесса. С. Т.

65861 П. **Способ производства фильтрующего фарфора и получаемых этим способом фильтров. Гарбати-Очанаис** (Procédé de fabrication de porcelaine filtrante et filtres obtenus á l'aide de ce procédé. Garbati—Ochanaiz A.). Франц. пат. 1102381, 19.10.55 [Ind. céram., 1955, № 470, d15—d16 (франц.)]

Приготовляют смесь из кварца и сульфатов К и Na и придают ей желаемую форму. После сушки и обжига фильтр помещают в корпус, внутренняя поверхность которого эмалирована силикатами Na и K. С. Т.

65862 П. **Фасонные изделия из угля и керамических материалов и способ их изготовления. Ланге, Шрейбер, Дёринг** (Formkörper aus Kohle und keramischen Stoffen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Lange Fritz, Schreiber Walter, Döring Friedhelm) [Steinkohlenbergwerk Hannover-Hannibal A.-G.]. Пат. ФРГ 922460, 17.01.55

При изготовлении художественных и бытовых изделий из порошковых графита, сажи, кальцинированного антрацита или кокса (I) путем спекания требуется высокое давление прессования. Предлагается применять смесь из 70 —40 вес. % тонкомолотых I и 30—60% молотой глины или других глинистых материалов. В качестве связки вместо глины можно вводить смолу или пек. Крупность зерна I $< 90\mu$, преимущественно $<60\mu$. К массе на глиняной связке добавляют воду для получения пластичного теста. Из хорошо смешанной массы путем формовки на гончарном круге, литьем, штамповкой и другими способами изготовляют изделия, которые сушат и спекают без доступа воздуха при т-ре $\sim 1000°$. Поверхность обожженных изделий можно полировать, расписывать, окрашивать, металлизировать. А. Л.

65863 П. **Способ производства строительного кирпича из летучей золы. Хенглейн, Зонтхеймер** (Verfahren zur Herstellung von Bausteinen aus Flugasche. Henglein Friedrich August, Sontheimer Heinrich). Пат. ФРГ 926179, 7.04.55

Прессуют и затем пропаривают в течение 1—2 час. при давлении пара 8 *ати* или ниже массу, состоящую из смеси гашеной извести (из расчета 4,5—6% CaO) и золы, к которой добавляют 0,5—1% щелочей (NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_2SO_4). Прочность кирпича при добавке NaOH повышается до 80%. П. Б.

65864 П. **Новая композиция песчанистой керамики на основе коксовой или угольной золы** (Nouvelle composition céramique grésante à base de cendres de coke ou de charbon.) [Soc. Gle de la Céramique du Batiment (Soc. An.)] Франц. пат. 1100652, 22.09.55 [Ind. céram., 1955, № 470, d15 (франц.)]

Зола кокса или угля со слабым содержанием негорючего остатка используется в качестве флюса для песчанистой керамики. С. Т.

65865 П. **Огнеупоры из карбида кремния. Николсон** (Silicon carbide refractory. Nicholson Kenneth C.) [Carborundum Co.]. Канад. пат. 515690, 16.08.55

Патентуется изготовление огнеупоров из SiC на связке из нитрида кремния с добавкой 3—7% ZrO_2 или других цирконий содержащих в-в. А. Н.

65866 П. **Водоустойчивый огнеупор из спекшегося доломита. Мейер, Эйзенхут, Зигль** (Gegen Zerfall geschütze feuerfeste steine aus Sinterdolomit. Meyer Karl, Eisenhut Franz, Siegl Adolf) [Rheinelbe Bergbau A.-G.]. Пат. ФРГ 930016, 7.07.55

Огнеупорные изделия из спекшегося доломита предохраняются от действия атмосферных агентов путем погружения в предохранительную массу или путем опрыскивания массой их поверхности. Масса состоит из безводн. каменноугольной смолы или пека с т-рой размягчения $>130°$ и добавки свободного углерода $>45\%$. Т-ра плавления массы на 0—30° выше т-ры ее размягчения. Защитная масса может служить также связкой в процессе произ-ва огнеупоров. С. Г.

65867 П. **Огнеупоры на основе золы рисовой шелухи. Джонс** (Refractory products. Jones James Dennis) [Ontario Research Foundation]. Пат. США, 2720462, 11.10.55

Огнеупоры, способные сохранять свои размеры до т-ры 1650°, изготовляют из смеси, состоящей в основном из золы рисовой шелухи $>80\%$ и окисла щел.-зем. металла $<20\%$, являющегося после обжига связующим в-вом. Зола представляет собой смесь 2 разновидностей, «розовой» и «черной», и содержит SiO_2 преимущественно в виде кристобалита и тридимита. Для придания сырцу необходимой прочности перед формовкой в смесь вводят органич. связку. Обжиг изделий ведут при т-ре значительно $<1650°$. В. З.

65868 П. **Утеплительная крышка для изложниц. Антони** (Hot top cover. Anthony Benjamin F.) [The Ferro Engineering Co.]. Канад. пат. 513921, 21.06.55

Крышка представляет собой плиту из теплоизоляционного (легковесного) огнеупорного кирпича (т-ра применения до 1425°), верхняя и боковые части которой обтянуты металлич. сеткой. Сетка и огнеупор прочно связываются между собой с помощью высокотемпературного схватывающегося р-ра, заполняющего промежутки между ними. Сетка препятствует разрушению кирпича, который, в свою очередь, защищает металл

от деформации. Патентуется также метод заполнения армированной крышки зернистым теплоизоляционным материалом. Л. Х.

65869 П. Способ производства материалов, применяемых при высоких температурах (Procédé de production de corps composites utilisables à haute température.) [The Plessey Co. Ltd]. Франц. пат. 1104419, 18.11.55 [Ind. céram., 1956, № 472, d3 (франц.)]

Способ состоит в приведении в контакт дисилицида молибдена с огнеупорным материалом, имеющим одинаковый коэфф. термич. расширения при т-ре и давлении, достаточных для образования связанного материала. С. Т.

65870 П. Шлифовальная лента и метод ее изготовления. Сторс, Уэлс (Abrading belt and method of making it. Storrs William H., Wells Arthur J.) [The Hartford Special Machinery Co.]. Пат. США 2712987, 12.07.55

Поверхность несущего материала, состоящего из синтетич. линейнополимеризованного полиамида, размягчают обработкой р-рителем, который не должен проникать на глубину, превосходящую троекратный размер абразивного зерна. В размягченную поверхность полиамида вводят абразивные зерна и затем удаляют р-ритель. Л. Х.

65871 П. Состав вещества из карбида кремния, связанного нитридом кремния (Composition de matière en carbure de silicium aggloméré par du nitrure de silicium.) [The Carborundum Co]. Франц. пат. 1072540, 14. 09. 54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 3, 550 (франц.)]

Составляется смесь из зерна SiC и тонкоизмельченного Si, который содержит 0,75 — 1 вес. % зерен Fe размером в основном 74 μ, а также частицы 0 — 20 μ. Формуют образец из этой смеси, сушат, кальцинируют в атмосфере N_2 или в неокислительной атмосфере, содержащей N_2. Эту операцию проводят при 1300° или при т-ре, достаточной для того, чтобы почти все кол-во Si превратить в SiN_2, который связывает частицы SiC. В. К.

65872 П. Непрерывный процесс производства гипсового теста. Зиммерман, Хог (Process of continuously preparing a gypsum slurry. Zimmerman Robert F., Hoge John H.) [Hoge-Warren-Zimmermann Co.]. Канад. пат. 515039, 26.07.55

Непрерывный процесс приготовления гипсового теста заключается во взвешивании молотого сухого вяжущего материала, отмеривании воды и энергичного непрерывного перемешивания до сметанообразной консистенции. Для удаления включений воздуха массу помещают в закрытую систему и подвергают вакуумированию с одновременным перемешиванием, после чего ее выгружают из закрытой системы. В. Г.

65873 П. Помол извести в шаровой мельнице. Хунтциккер, Дейли, Миннис (Ball milled high calcium lime and process of making the same. Huntzicker Harry N., Dailey Manvel C., Minnis Bradford R.) [Canadian Gypsum Co. Ltd]. Канад. пат. 513098, 24.05.55

Процесс заключается в помоле гашеной извести с высоким содержанием Ca в шаровой мельнице при влажности от 0,1 до 1,0% и т-ре $\leqslant$87°. Кремнийсодержащая добавка в кол-ве от 1 до 15% от веса извести может быть введена как до помола, так и после помола извести. В. Г.

65874 П. Строительный материал и метод его приготовления. Риддели (Construction material and method of making. Riddell Wallace C.) [Kaiser Gypsum Co., Inc.]. Пат. США 2711377, 21.06.55

Для улучшения сцепляемости поверхности из волокнистых материалов с наносимой на нее штукатуркой указанную поверхность обрабатывают водн. р-ром, содержащим на каждые 93 *м*² поверхности 45—136 *г* $Ca(OH)_2$ и 136—272 *г* сульфатов щел. металлов или сульфатов аммония. И. М.

65875 П. Питание известковой печи без доступа воздуха. Джималла (Kalkofenbeschickung unter Luftabschluß. Drzymalla Alfred) Пат. ГДР 10727, 22.11.55

Питание известковой печи без доступа воздуха посредством устройства двойного затвора загрузочного колокола и закрывающихся заслонок в загрузочном пространстве отличается тем, что рычажное управление заслонками и рычажно-шестереночное управление загрузочным колоколом автоматизировано и связано с работой скипового подъемника. Е. Ш.

65876 П. Метод производства легкого неорганического изоляционного материала. Шуц, Норман (Method of producing lightweight inorganic insulating material. Schuetz Clyde C., Norman Charles R., Jr) [Canadian Gypsum Co. Ltd]. Канад. пат. 510925, 15.03.55

Смесь асбестового волокна, мелкоизмельченного пуццолана и в-ва, которое может дать гидроокись щел.-зем. металла, суспендируют при очень энергичном перемешивании в 5-кратном (по весу) кол-ве воды. Полученную устойчивую суспензию нагревают (не перемешивая) до т-ры между 85 и 150°, следя, чтобы не происходило упаривание. В результате р-ции между компонентами суспензия превращается в губчатую массу, которую путем слабого размешивания (чтобы сохранилось $\leqslant$85% конституционной воды) разбивают на отдельные куски. Их переносят в перфорированную форму и быстро уплотняют, удаляя воду, со скоростью, обеспечивающей уменьшение толщины загрузки ~13 *мм* в 1 сек. Полученные формованные изделия упрочняют при избыточном давлении пара и затем сушат. Плотность готовых изделий составляет ~208—320 *кг/м*³. Л. Х.

65877 П. Способ производства непроницаемого бетона. Серкин (Process for producing fluid-tight concrete. Serkin Wilhelm) [Rocla Pipes Ltd]. Пат. США 2720469, 11.10.55

В целях повышения газо- и водонепроницаемости поверхность бетона покрывается водн. р-ром альгината из группы, содержащей альгинаты Na и аммония, которые, реагируя с Ca, присутствующим в поверхностных слоях бетона, образуют водонерастворимый слой альгината Ca. В. Г.

См. также: История 64066, 64067, 64073. Силикаты 64344, 64448, 64451, 64585, 64755, 65509, 65335, 67244, 67370, 67371. Стекло 66327, 67250. Фарфор, электрокерамика 64298, 64310, 64312, 64360, 64389, 64678, 64679. Огнеупоры 65256

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

65878. Судовые кислородные установки. Кларк (Breath of the fleet. A story of naval gas equipment. Clarke Frank E.), J. Amer. Soc. Naval Engrs, 1956, **68**, № 1, 105—121 (англ.)

Обзор конструкций и применения кислородных установок в военно-морском флоте. Описаны установки для получения O_2 хим. методами (разложением Na_2O_2, K_2O_4, $KClO_3$, $NaClO)_3$, а также поглощением из воздуха с помощью челатов, которые не нашли широкого применения. Рассмотрены основные циклы сжижения воздуха. Описан ряд судовых малогабаритных кислородных установок. Из большого числа различных моделей практич. применение на военных кораблях получили установки, работающие по простому циклу Линде при давлении сжатого воздуха 210 *кг/см*³. На

XUM

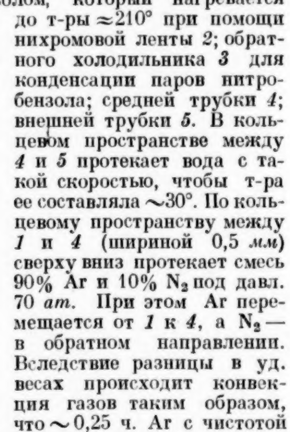
установках получают ~14 $м^3$/час O_2, который может быть выведен в жидком виде. Воздух сжимается быстроходными (1100 об/мин) 4-ступенчатыми компрессорами с приводом от электродвигателя. Для хранения жидкого кислорода выпускаются спец. танки, которые комплектуются газификаторами для заполнения стальных баллонов газообразным O_2. Описаны приборы для анализа кислорода, определения содержания ацетилена и влаги. Ю. П.

65879. **Свойства карбида кальция при получении ацетилена. Хаузер** (Das Verhalten von Kalziumkarbid bei extremen Bedingungen der Azetylen-Herstellung. Hauser O.), Mitt. chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1955, 9, № 3, 59—61 (нем.)

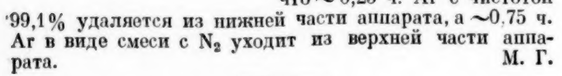
Изучен температурный режим процесса взаимодействия CaC_2 с водой при получении ацетилена. В термоизолированный аппарат, содержащий 350 *г* CaC_2, приливалась из капельной воронки вода в кол-ве 350 *мл* в течение 50 мин. Из кривой, характеризующей изменение т-ры во времени, следует, что наивысшая т-ра в 580° наблюдалась через ~34 мин., а для CaC_2 с большим содержанием Al_2O_3 и SiO_2 т-ра не превышала 310°, что объясняется образованием на CaC_2 непроницаемого для воды поверхностного слоя. Отмечено, что в эксплуатационных условиях часть CaC_2 остается непогашенной, что создает взрывоопасные условия при открывании аппарата. В. Ш

65880 П. **Способ непрерывного отделения аргона. Накаяма, Ёсии, Хирота, Кобаяси** (アルゴンの連續的分離法.中山義男, 吉井喜八郎, 廣田鋼蔵, 小林東司), 東洋高壓工業株式會社, Тоё коацу когё кабусики кайся. Яп. пат. 1064, 19.02.55

Способ основан на процессах термодиффузии и конвекции газов. Аппарат состоит из внутренней трубки *1*, заполненной нитробензолом, который нагревается до т-ры ≈210° при помощи нихромовой ленты *2*; обратного холодильника *3* для конденсации паров нитробензола; средней трубки *4*; внешней трубки *5*. В кольцевом пространстве между *4* и *5* протекает вода с такой скоростью, чтобы т-ра ее составляла ~30°. По кольцевому пространству между *1* и *4* (шириной 0,5 *мм*) сверху вниз протекает смесь 90% Ar и 10% N_2 под давл. 70 *ат*. При этом Ar перемещается от *1* к *4*, а N_2 — в обратном направлении. Вследствие разницы в уд. весах происходит конвекция газов таким образом, что ~0,25 ч. Ar с чистотой 99,1% удаляется из нижней части аппарата, а ~0,75 ч. Ar в виде смеси с N_2 уходит из верхней части аппарата. М. Г.



См. также: 64406, 67467



ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

65881. **Вода. Хазенберг** (Water. Hazenberg Joh.), Chem. courant 1956, 55, № 1765, 40—41, 43—44 (голл.)

Краткое описание методов анализа природных вод. М. Л.

65882. **Жесткость и щелочность воды. Мэн Най-чаш** (水中硬度和礆度的關係 · 孟乃昌), 新科學, Синькэсюэ, 1955, № 4, 21—28 (кит.)

Методы вычисления различных видов жесткости и щелочности воды.

65883. **Предложение о способе количественного выражения запаха воды. Микула** (Návrh číselného vyjádření zápachu vody. Mikula R. .), Vodní hospodařství, 1955, 5, № 10, 374 (чеш.)

За основу колич. выражения запаха (З) воды принято наличие или отсутствие З при 20°. Если З при этой т-ре отсутствует, то индексом служит т-ра, до которой воду нужно нагреть, чтобы он появился; если вода не имеет З даже при т-ре кипения, ее индекс равен 0. При наличии в воде З уже при 20° ее индексом является дробь, где знаменатель указывает разбавление, при котором З еще ощущается (напр., 20/4, если образец при 20° нужно разбавить вчетверо, чтобы запах стал еле уловимым). Аппаратура состоит из колбы вместимостью 300 *мл*, снабженной пробкой с двумя отверстиями: в одно вставлен термометр, в другое — стеклянная трубка, расширенная на верхнем конце в виде шарика. З. Б.

65884. **Определение калия в виде тетрафенилборкалия в воде или сточных водах. Зимний** (Die Bestimmung des Kaliums als Kaliumtetraphenyloborat im Wasser bzw. Abwasser. Zymny E.), Prakt. Chem., 1955, 6, № 12, 327—329 (нем.)

1 *л* воды упаривают до 100 *мл*, подкисляют CH_3COOH и добавляют 10 *мл* 3%-ного р-ра тетрафенилборнатрия (сохраняется ≤2 недель), стабилизованного 10%-ным р-ром $AlCl_3$. Через 5 мин. фильтруют, осадок сушат при 120° и взвешивают. Для объемного определения осадок растворяют в смеси 10 *мл* ацетона и 5 *мл* 2н. CH_3COOH, добавляют 1 *мл* 0,1н. KBr и несколько капель 1%-ного р-ра эозина и титруют 0,1 н. р-ром $AgNO_3$. NH_4^+ мешает определению. Т. А.

65885. **Пригодность толидинового метода для определения малых концентраций кислорода в воде для питания паровых котлов. Шуман** (Wie steht es mit der Sauerstoffbestimmung in sauerstoffarmen Speisewässern nach der Tolidin-Methode? Schumann E.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1954, 6, № 2, 37—43 (нем.)

При толидиновом методе определения O_2 в питательной воде рекомендуется употреблять в качестве осадителя р-р $CeCl_3$ (120 *г* $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ растворяют в 100 *мл* воды, подкисляют 3 *мл* конц. H_2SO_4, кипятят ≥2 час. и дополняют до первоначального объема). Окрашенный комплекс с *о*-толидином сохраняет при этом устойчивость даже в присутствии восстановителей; устойчивость комплекса снижается с уменьшением pH. Фотометрировать окраску окрашенного комплекса следует через 30—60 сек. после подкисления р-ра. Открываемый минимум 2—3 $\gamma/л$ O_2; при конц-ии O_2 ≤20 $\gamma/л$ погрешность $\pm 1\gamma/л$. Т. М.

65886. **Методы определения углеводородов и фенолов в воде (Отчет подкомитета по разработке методов анализа сточных вод нефтеперерабатывающих заводов комитета аналитических исследований отдела очистки Американского нефтяного института).**— (Methodsfor determining hydrocarbons and phenols in water. Report of the Subcommittee on refinery effluent-water analytical methods, Committee on analytical research, Division of refining, American Petroleum Institute), Analyt. Chem., 1953, 25, № 11, 1681—1685 (англ.)

Разработаны или проверены 6 методов определения углеводородов (I) и фенолов (II) в сточных водах. Для I методы ИК-спектрофотометрии, экстракции C_6H_6, дистилляции — экстракции, пикнометрии с предварительной экстракцией и масс-спектрометрии. Для II —

методы ИК-спектрофотометрии и экстракции трибутилфосфатом с последующей УФ-спектрофотометрией. Принятые методы характеризуются высокой точностью и не требуют большой затраты времени. Т. Л.

65887. **Определение малых концентраций ксантогенатов в промышленных сточных водах. Лурье Ю. Ю., Николаева З. В.**, Завод. лаборатория, 1956, 22, № 1, 30—35

Чувствительный и достаточно точный фотоколориметрич. метод определения ксантогенатов (I) в сточных водах обогатительных фабрик основан на экстракции органич. р-рителем из водн. р-ра соединений I с солями тяжелых металлов. Пробу воды 200, 100 или 25 *мл* (для интервалов конц-ии I 0,025—1,1—10 и 10—90 *мг/л* соответственно) нейтрализуют, прибавляют 5—10*мл* буферного р-ра (в 1 *л* содержится 42 *мл* 1 *M* CH_3COOH и 158 *мл* 1 *M* CH_3COONa), 5 *мл* 0,04 *M* $NiSO_4$ и экстрагируют толуолом или, при большой конц-ии I, CCl_4 порциями по 1—1,5 *мл* до бесцветного экстракта. Объединенный экстракт фотоколориметрируют (ФЭК-М) с синим светофильтром. Тиофосфаты, Zn^{2+}, CN^- и комплексные цианиды Zn не мешают. Погрешности, возникающие в присутствии Cu^{2+} и $KCu(CN)_2$, учитывают введением поправок. Влияние Pb^{2+} устраняют обработкой пробы небольшим кол-вом $CaCO_3$. В. М.

65888. **Регулирование качества шлама. Часть X. Химический анализ шлама. Ван Клик** (Control of sludge quality. Part X. Chemical analysis of sludge. Van Kleeck LeRoy W.), Wastes Engng, 1953, 24, № 3, 144—146, 168—169 (англ.)

Часть IX см. РЖХим, 1953, 946і.

65889. **Значение техники анализа при бактериологическом исследовании питьевой воды на кишечную палочку. Брауне** (Über die Bedeutung der Untersuchungstechnik bei der bakteriologischen Trinkwasseruntersuchung auf Escherichia coli. Braune Johann-Friedrich), Arch. Hyg. und Bakteriol., 1956, 140, № 1-2, 28—37 (нем.; рез. англ., франц.)

На основании литературных данных и собственных исследований автор признает единственно правильным показателем фекального загрязнения воды наличие *Escherichia coli*; остальные разновидности кишечной палочки таковым не являются. Для идентификации *E. coli* рекомендуется определение у выделенных на агаре Эндо колоний индолобразования, р-ции с метиловым красным и р-ции Фогес-Проскаура, отношения к цитратам и подвижности. При исследовании 100 образцов экскрементов человека и питьевой воды соответственно 92 и 88% выделенных культур являются *E. coli*. Е. Д.

65890. **Обнаружение возбудителей инфекционных заболеваний в сточных водах. Келли, Кларк, Колман** (Demonstration of infectious agents in sewage. Kelly Sally M., Clark Mary E., Coleman Marion B.), Amer. J. Public Health, 1955, 45, № 11, 1438—1446 (англ.)

Предлагается следующий метод отбора проб речной воды, бытовых и производственных сточных вод (СВ) с целью обнаружения в них возбудителей инфекционных заболеваний: Virus Coxsackie, *Mycobacterium tuberculosis* и *Salmonella typhosa*. Стерильную подушку, сложенную из газовой полоски размером 15 × 120 *см*, прикрепляют шнуром к горловине трубы, отводящей СВ. Через 24—48 час. экспозиции подушку вынимают, отжимают и подвергают обработке. Virus Coxsackie концентрируется в отжатой воде методом адсорбции (РЖБиол, 1955, 43410), испытывается на мышах и во многих случаях определяется серологически. *M. tuberculosis* определяется путем подогревания отжатого образца в термостате при 37% в течение 1 часа, в контакте с NaOH, последующего центрифугирования, нейтр-ции осадка, добавления к нему 10% лактозы по весу и вторичного центрифугирования. Отделенная жидкость вводится морским свинкам. Для открытия *S. typhosa* из отжатого образца производится посев на элективные питательные среды с последующим фаготипированием выделенной культуры. Е. Д.

65891. **Классификация водорослей и простейших с санитарно-гигиенической точки зрения. Палмер, Инграм** (Suggested classification of algae and protozoa in sanitary science. Palmer C. Mervin, Ingram William Marcus), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 10, 1183—1188 (англ.)

Автор предлагает классифицировать жгутиковых (Ж) по их отношению к O_2, что для гигиенич. целей имеет наиболее существенное значение. Предлагается считать водорослями тех представителей Ж, которые пигментированы и участвуют в процессе фотосинтеза, выделяя O_2, и считать простейшими животными непигментированных Ж, потребляющих O_2. Способность плавать как признак менее существенный не должен приниматься во внимание при классификации. Н. В.

65892. **Исследование причин запахов и привкусов инфильтрационных питьевых вод нижнего Рейна. Методика и результаты. Холлута** (Untersuchungen über die Ursachen der Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung uferfiltrierter Trinkwässer am Niederrhein, Methodik und Ergebnisse. Holluta Josef), Gas- und Wasserfach, 1955, 96, № 13-14, 449—461 (нем.)

Органич. примеси воды адсорбировались на активном угле (Hydraffin B), а затем вымывались с него эфиром, C_5H_{12}, C_6H_6 и $CHCl_3$. При хроматографировании на бумаге обнаружены: ароматич. амины, алифатич. амины (следы), пролин, триптофан, индол, скатол, гидроксибензамид, ароматич. аминокислоты, триптофан, окситриптофан, оксипролин, хлорароматич. продукты, альдегиды и кетоны, мочевина, соединения группы индола, производные холина, нафтол, резорцин, пирокатехин, фенол, флороглюцин, гваякол, салигенин, а также к-ты: бензойная, гидроксибензойная, аминобензойная, протокатеховая, галловая и, вероятно, скатолуксусная и скатолкарбоновая. Наличие указанных примесей в инфильтрационных водах обусловлено сбросом в реку промышленных и бытовых сточных вод, жизнедеятельностью водн. флоры и фауны, а также широко развитым судоходством. А. С.

65893. **Распределение кишечной палочки и других примесей воды в устьях рек в зоне прилива и отлива. Кетчум** (Distribution of coliform bacteria and other pollutants in tidal estuaries. Ketchum Bostwick H.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 11, 1288—1296 (англ.)

Предложен метод расчета площади распространения стойких и нестойких примесей в устьях рек, основанный на изменении в них солености воды. Приведены ф-лы для определения конц-ии стойких примесей и колич. содержания кишечной палочки (с учетом коэфф. отмирания) на участках выше и ниже пункта сброса сточных вод (СВ), в зависимости от расхода СВ, скорости течения и солености воды. Предложенные ф-лы позволяют выбрать наиболее удобный пункт для выпуска СВ в реку. Е. Д.

65894. **Современные воззрения на загрязнение рек. Ферис** (The modern view of river pollution. Ferns John F.), Municip. Engng., 1955, № 3432, 1313—1314 (англ.)

65895. **Загрязнение водоемов отработанными красильными ваннами. Лингельбах** (Die Verschmutzung der Vorfluter durch ausgefärbte Farbflotten. Lingelbach Helmuth), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, 5, № 5, 379—380 (нем.)

ХИМ

Для сравнительной оценки загрязнения водоемов сбросом отработанных красильных ванн (и для определения допустимого их сброса) рекомендуется в качестве единицы измерения применять величину $БПК_5$ на голову населения в сутки, которая равна 54 *г* O_2. Н. В.

65896. Гигиенические вопросы водоснабжения. Рейф (Zur Trinkwasserhygiene. Reif Kurt), Sanit. Technik, 1956, **21**, № 1, 29—30 (нем.)

Удаление остаточного Cl_2 из питьевой воды целесообразно только непосредственно перед ее употреблением. Поэтому существует тенденция давать в водопроводную сеть воду с повышенной конц-ией Cl_2 и дехлорировать ее в домах. Для этой цели рекомендуется маленький домашний фильтр, прикрепляемый к водопроводному крану и наполненный активным углем. В фильтр добавлено небольшое кол-во силико-фосфата, препятствующего отложению накипи на посуде при кипячении воды. Конструкция фильтра дает возможность пользоваться также и недехлорированной водой. Н. В.

65897. Актуальные вопросы водоснабжения и удаления сточных вод. Кар (Aktuelle Fragen der Wasser- und Abwasserwirtschaft. Kar Julius), Internat. Fachzeitschrift Brau-, Gärungs- und Kältetechn., 1955, **8**, № 12, 237—241 (нем.)

Краткий обзор задач водоснабжения в Австрии. Устройство грунтовых колодцев, применение полиэтиленовых и поливинилхлоридных труб, обеззараживание воды Cl_2, O_3, Ag. М. Г.

65898. Проблемы, вызываемые низкой температурой в Аляске. Олтер (Low-temperature problems in Alaska. Alter Amos J.), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, **47**, № 8, 763—767 (англ.)

Проблема подачи воды потребителям в Аляске, 66% территории которой находится в зоне вечной мерзлоты, создает ряд трудностей. Скважины, используемые для централизованного водоснабжения, предохраняют от замерзания введением горячей воды, циркуляцией нагретого антифриза или электрообогревом. В головных сооружениях водопроводов применяется подогрев воды. Водопроводные линии размещают в трубопроводах совместно с канализационными коллекторами и тепловыми магистралями или прокладывают в руслах незамерзающих рек, однако недостатком таких систем является опасность загрязнения воды. М. Г.

65899. Бактериология воды сельскохозяйственных водоемов. Число колоний после 72 часовой инкубации при 22°. Томас, Томас (The bacteriology of farm water supplies: a study of the colony count in 72 hours at 22°. Thomas S. B., Thomas Blodwen F.), J. Appl. Bacteriol., 1955, **18**, № 2, 312—321 (англ.)

В 37,2% обследованных родников и колодцев, расположенных на с.-х. участках, обнаружено <100 колоний в 1 *мл*, в 28,2% — 100—500, в 34,6% >500. Большая часть микронаселения представлена биохимически неактивными непигментированными грамотрицательными бактериями. Аэробные спорообразующие бактерии, стафилококки и грамположительные неспорообразующие организмы находятся в небольшом кол-ве. Стрептомицеты редки, стрептококки отсутствуют. Бактерий *Coli-aerogenes* и *Bact. coli* типа I обнаружено мало. Н. В.

65900 П. Улучшение физических и химических свойств речной воды при добавлении извести. Милоевич, Янкович (Poboljšanje fizičkih i hemiskih osobina rečne vode dodavanjem kreča. Milojevič Miloje, Jankovič Stevan), Tehnika, 1955, **10**, № 10, 1365—1369 (серб.; рез. нем.)

Изложены результаты исследований по влиянию добавок извести на коагуляцию воды сульфатом алюминия, расход которого в этих условиях может быть значительно уменьшен. Величина остаточной мутности рассматривается как функция pH воды. В водах с большой мутностью снижение ее достигается при повышенных значениях pH (>10). А. С

65901. Физико-химические изменения свойств поверхностных вод при фильтровании на медленных фильтрах. Новак (Fysikálně-chemické změny povrchových vod, upravovaných pomalou filtrací. Novák Z.), Vodní hospodařství, 1955, **5**, № 10, 346—379 (чеш.)

При фильтровании на медленных фильтрах запах воды устраняется лучше, чем при коагуляции и хлорировании. Конц-ия грубодисперсных примесей снижается до пределов, допустимых для питьевой воды. Устраняются также NO_3^-, NH_3, органич. P (конц-ия $HPO_4^{2-} \leqslant 0,1$ *мг/л*), Fe^{2+} и Mn^{2+} (почти количественно). Конц-ия O_2 снижается, конц-ия CO_2 повышается. Органич. в-ва, сообщающие воде окраску, устраняются неполностью и для их удаления требуется хим. обработка. З. Б.

65902. Фильтрование озерной воды на скорых и медленных фильтрах. Гофман (Schnell- und Langsamfiltration von Bodenseewasser. Hofmann E.), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserfachmännern, 1954, **34**, № 4, 77—84; № 5, 124—131 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 52707.

65903. Использование доменного шлака и окола гранитного камня для загрузки фильтров и контактных осветлителей. Луцет З., Ращук Н., Жил.-коммун. х-во, 1955, № 5, 19—21

Проведенные испытания дробленого шлака и гранитного щебня показали, что как по механич. и хим. стойкости, так и по эффекту осветления воды они могут заменять речной песок в фильтрах и осветлителях. Г. К.

65904. Применение ультрафиолетового облучения для обеззараживания загрязненных природных вод. Рикс, Кортелью, Лабецкий, МакУинни, Андервуд, Семрад, Риве (Practical application of ultraviolet radiation in purification of naturally contaminated water. Ricks Henry C., Cortelyou J. R., Labecki Thaddeus D., McWhinnie M. A., Underwood Felix J., Semrad J. E., Reeves Gordon R.), Amer. J. Public Health, 1955, 45, № 10, 1275—1281 (англ.)

Бактерицидное действие УФ-облучения наблюдается при интенсивности 7000 *мвт/м*^{2}. Интенсивность УФ-радиации зависит от срока работы лампы, напряжения, т-ры воды и кол-ва взвешенных в-в. Чтобы избежать снижения т-ры при прямом контакте с водой, лампу заключают в кварцевый контейнер. Вода, подвергаемая обеззараживанию, должна быть прозрачной. Наиболее устойчивыми к действию УФ-лучей, по сравнению с другими кишечными бактериями, являются *E. coli*. А. Ф.

65905. Снижение расхода реагентов в результате улучшения контроля за привкусом и запахом воды. Джаннини (Better taste and odor control results in chemical savings. Giannini A. G.), Public Works, 1955, **86**, № 6, 140—142 (англ.)

С целью устранения хлорфенольного запаха воды была изменена схема ее обработки: к воде сперва добавляется активный уголь (АУ) и после 30-минутного контакта с АУ вода хлорируется. Это мероприятие, основанное на том, что нехлорированные фенолы адсорбируются АУ лучше, чем хлорированные, позволило снизить расход АУ на $\sim 25\%$. М. Л.

65906. Применение мела для снижения углекислотной агрессивности природных цветных вод. Кул

XUM

ский Л. А., Шевченко М. А., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 6, 788—791

Для снижения агрессивных свойств воды, обусловленных наличием CO_2, образующейся при коагуляции, в воду в конце отстойника или перед фильтром вводилась суспензия мела, что обеспечивало высокую степень стабильности воды без снижения ее прозрачности и без повышения цветности. Размер частиц мела $\leqslant 0{,}1$ *мм*, время контакта 5 мин. Ввод мела не нарушает работы очистных сооружений водопровода. Г. К.

65907. **Применение цеолитов для обработки воды (Исторический очерк). Норделл** (Zeolites their history and applicability to water treatment problems. Nordell Eskel), Nat. Engr, 1956, **60**, № 1, 22, 23, 43 (англ.)

65908. **Иониты. Шёстрём** (Ioninvaihtajista. Sjöström Eero), Tekn. aikakauslehti, 1956, **46**, № 2, 33—36 (фин.; рез. англ.)

Из трех методов обессоливания воды: 1) последовательное Н-катионирование — ОН-анионирование; 2) последовательное ОН-анионирование — Н-катионирование; 3) совместное Н-ОН-ионирование, последний дает наилучшие результаты. Уд. сопротивление (в *ом·см*) воды, полученной этим методом, равно 18 000 000, в то время как уд. сопротивление воды после 28-кратной перегонки в кварцевой посуде составляет 23 000 000 и при 3-кратной перегонке в кварцевой посуде — 2 000 000. М. Т.

65909. **Опыты с высокопроизводительными ионитными фильтрами. Херман** (Erfahrungen mit Hochleistungs-Ionenaustauschern. Herrmann Erich), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 10, 573—578 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор схем установок для умягчения и обессоливания воды с помощью ионитов. Отмечены преимущества установок непрерывного действия перед периодич. Рассмотрены мероприятия, позволяющие сократить расход реагентов на регенерацию ионитов. Л. П.

65910. **Декарбонизация воды методом ионирования. Ольчаковский** (Dekarbonizowanie wody metoda jonitową. Olcząkowski Władysław), Gospod. węglem, 1955, **4**, № 11, 238—242 (польск.)

Популярный обзор методов Н-Na-катионирования. Г. К.

65911. **Фильтрование воды для нужд бумажного производства. Кол** (La filtration de l'eau pour la fabrication du papier. Cole Edwin), Papeterie, 1955, **77**, № 8, 359, 541—542 (франц.)

Описаны современные методы очистки воды. Для сильно загрязненной воды дозировка реагентов составляет на (1 *л*): активированной кремнекислоты 0,4 *г*; $Al_2(SO_4)_3$ 1 *г*; хлора 4—6 *мг*; pH воды в результате очистки снижается с 7,1—7,0 до 6,4—6,6. Дана схема установки водоподготовки. М. Н.

65912. **Хлорирование воды, идущей для промывки и размягчения пшеницы. Гаррис** (Chlorination of wheat wash and tempering waters. Harris Meade C.), Milling Prod., 1955, **20**, № 11, 254; Nortwestern Miller, 1955, **254**, № 19, 3а—4а (англ.)

Хлорирование воды, идущей на промывку и размягчение пшеницы при ее размоле, улучшает качество муки, уничтожает в ней основную массу бактерий и спор и повышает общесанитарное состояние мельничного произ-ва. Конц-ия Cl_2 в промывной воде зависит от т-ры и кол-ва воды, подаваемой на размягчение, и колеблется в пределах 125—200 *мг/л*. Г. К.

65913. **Роль фосфатов в технологии воды. Новак** (Význam fosforečnanů ve vodárenské chemii. Novák Zdeněk), Voda, 1953, **33**, № 7-8, 206—210 (чеш.)

Добавка к воде растворимых фосфатов (Ф) ведет к образованию на металлич. поверхностях защитных пленок, являющихся комплексными соединениями Ф с Fe, Al, SiO_2 и др. Образование этих пленок может происходить в кислой и щел. среде. С. Я.

65914. **Обработка сточных вод. Диве** (Traitement des eaux résiduaires. Divet L.), Rev. text., 1956, **55**, № 1, 25—29 (франц.)

65915. **Предварительная обработка сточных вод. Де-Жев** (Le pre-traitement des eaux residuaires. De Geaive Fernand), Techn. eau, 1955, **9**, № 108, 41—44 (франц.)

65916. **Опыты по коагуляции сточной воды. Стонс** (Salford experiments with sewage precipitation. Stones T.), Municip. J., 1955, № 3244, 1057, 1059, 1061 (англ.)

Исследовалась коагуляция бытовых и промышленных сточных вод (СВ) при помощи $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (I) с добавкой и без добавки $Ca(OH)_2$ (II) и к-т. Для получения заметного эффекта очистки (ЭО) доза I должна составлять (в *мг/л*): для бытовых СВ 150, для промышленных СВ 200—250. Наилучший ЭО при помощи I достигается при pH ~ 5. В интервале значений pH 8,0—9,5 ЭО резко понижается, но при pH$>$9,0 он снова возрастает. При действии одной II ЭО наблюдается лишь при pH$>$9,5 (для промышленных СВ) и $>$10 (для бытовых СВ). При действии одних к-т некоторый ЭО наблюдается при pH ~ 3. Л. М.

65917. **Применение хлорирования при очистке сточных вод. Грун** (Sewage chlorination in review. Grune Werner N.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 9, 350—357 (англ.)

При хлорировании сточных вод (СВ), содержащих аммонийный азот, наблюдается образование в различных соотношениях (в зависимости от pH) моно- и дихлораминов, обладающих различной токсичностью. Для надежного обеззараживания СВ доза Cl_2 должна составлять 140% от их хлоропотребления. При возникновении анаэробных процессов рекомендуется добавка определенных доз Cl_2 к СВ, подавляющая развитие редуцирующих бактерий. Для лучшего удаления жиров и устранения пенообразования в жироловки, отстойники или аэротенки вводят Cl_2 вместе с воздухом. Хлорирование применяется также для снижения нагрузки по БПК: 1 *мг/л* Cl_2 снижает БПК на 2 *мг/л*. В период плохой работы биофильтров, вызванной разрастанием водорослей и грибков, хлорирование дает хорошие результаты. Обработка должна быть кратковременной, чтобы Cl_2 не смог проникнуть на большую глубину загрузочного материала. В период развития психоды рекомендуется разбрызгивание хлорной воды на фильтр. При вспухании ила, вызванного ростом нитчатых микроорганизмов, применяется хлорирование возвратного ила. Для целей очистки фильтросов предложено продувание через них воздуха с добавкой Cl_2. А. Ф.

65918. **Биохимическое потребление кислорода чистыми органическими соединениями. Эйкелекян, Ранд** (Biochemical oxygen demand of pure organic compounds. A report of the research committee, FSIWA. Heukelekian H., Rand M. C.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 9, 1040—1053 (англ.)

Приведены табличные данные, составленные на основании литературных материалов, о величинах $БПК_5$ и $БПК_{10}$ $\sim$200 органич. соединений. С. С.

65919. **Опыты по очистке сточных вод в Ридинге. Бараклаф** (Experimental work at Reading sewage works. Baraclough D. H.), Civil Engng and Public Works Rev., 1955, **50**, № 585, 302—304 (англ.)

Сточные воды (СВ), поступающие на очистную станцию в Ридинге, содержат значительные кол-ва органич.

XUM

примесей и при больших нагрузках очистка их на биофильтрах (Б) практически невозможна. Б покрываются толстым слоем обрастаний, издающими сильный запах. Лучшие результаты достигнуты при перемежающемся двойном фильтровании при условии применения достаточно крупного загрузочного материала (размером >10 *см*). Основное затруднение при очистке СВ вызывается наличием в них подсмольных вод, максимально допустимое содержание которых установлено равным 0,35%. При этих условиях нагрузка СВ на Б не должна превышать 250 *л/м*³ в сутки, а при перемежающемся фильтровании — 500 *л/м*³ в сутки. Опыты по обезвоживанию на вакуум-фильтрах сброженного осадка показали, что удовлетворительные результаты (влажность осадка <80%) могут быть получены при его предварительной коагуляции. Потребный для этого расход реагентов (в % по отношению к сухому в-ву осадка) следующий: $FeSO_4Cl$ 18, $AlCl_3$ (в пересчете из Al_2O_3) 3,5—4,0, алюминий хлоргидрат (тоже) 2,5. С. С.

65920. Двоякое аэрирование в процессе очистки сточных вод активным илом. Краус (Dual aeration as a rugged activated sludge process. Kraus L. S.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 12, 1347—1355 (англ.)

Способ состоит в диффузной подаче воздуха в аэротенк (А) снизу с одновременной подачей его через дырчатую трубу, опущенную в жидкость на глубину ~1/3 высоты А. Турбулентное движение жидкости, вызываемое пузырьками вдуваемого воздуха, усиливает поглощение атмосферного O_2 и увеличивает % использования диффузно подаваемого воздуха. Нагрузка А при этом может быть увеличена в 2—3 раза, или во столько же раз сокращена продолжительность аэрирования. Н. В.

65921. Устранение пенообразования при биохимической очистке сточных вод. Херш (How one sewage plant eliminated aeration frothing. Hirsch Phil), Public Works, 1955, 86, № 9, 96—97 (англ.)

Для борьбы с образованием в аэротенках пены (кол-во которой возрастает с увеличением периода аэрации) на одной станции, обрабатывающей ~600 *м³/час* сточных вод, применен препарат Hodag S-88, представляющий собой производное глицерина, получаемое из нефти. Пеногаситель смешивался с очищ. сточной водой, выходящей из хлораторной, и разбрызгивался по поверхности жидкости в аэротенке. Пеногаситель применялся в течение 10 дней в месяц; месячный расход его 284 *л*. А. Ф.

65922. Лабораторный контроль на малых очистных установках, работающих с активным илом. Нилсен (Laboratory control of small activated-sludge plants. Nielsen Loreu H.), Municip. Utilities Mag., 1955, **93**, № 12, 31—32, 50, 52—54, 56, 58—59 (англ.)

Дано описание необходимых определений по контролю работы очистных сооружений: растворенный O_2, общее кол-во и скорость оседания грубодисперсных примесей, объемный индекс ила, БПК. Рассмотрены мероприятия (интенсивность и продолжительность аэрирования, условия перекачки ила и др.) по поддержанию оптимальных значений этих показателей. Н. В.

65923. Замечания о работе станций очистки сточных вод. Сильвестр (A critical appraisal of sewage works operation and design. Sylvester Robert O.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 7, 759—772 (англ.)

Приведены данные о строительных и эксплуатационных расходах 121 обследованной станции по очистке сточных вод штата Вашингтон. Отмечены недостатки в их строительстве и рассмотрены вопросы, связанные с их эксплуатацией. А. Ф.

65924. Модернизация станции очистки воды в Орландо (шт. Флорида). Стантон (Orlando water plant modernization. Stanton C. H.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 8, 273—276 (англ.)

65925. Нейтрализация кусковым известняком сточных вод, содержащих кислоты. Лешеньеи (Savas szennyvizek semlegesitése darabos mészkovel. Lesenyei József), Hidrol. közl., 1955, **35**, № 9-10, 331—334 (венг.; рез. русс., нем.)

Опыты показали, что серная к-та и смеси к-т с ее содержанием не поддаются нейтр-ции (очевидно из-за загипсования поверхности). Азотная и соляная к-ты в конц-иях 5—10% нейтрализуются в течение 1—2 час., в более низких конц-иях — за время >5 час. Уксусная к-та нейтрализуется в конц-ии ⩽10%. Г. К.

65926. Удаление радиоактивных отходов. Уолман, Горман (Disposing of radioactive wastes. Wolman Abel, Gorman Arthur E.), Mech. Engng, 1955, **77**, № 4, 321—324 (англ.)

Воздух, применяемый для охлаждения ядерных реакторов, и содержащий радиоактивные Ar, Xe, Kr, выбрасывается в атмосферу через трубы, высотой >90 *м*. Система охлаждающей воды подвергается продувке, удаляемая из цикла вода обессоливается и снова поступает в цикл. Иониты, применяемые для обессоливания, сжигаются, или закапываются. Летучие изотопы улавливают из газовой фазы в скрубберах. Из сточных вод радиоактивные изотопы адсорбируют специально обработанными монтмориллонитовыми глинами. О. М.

65927. Вода и сточные воды гальванических установок. Куйзель (Wasser und Abwasser in der Galvanotechnik. Kuisel Hans), Techn. Rundschau, 1955, **47**, № 48, 1—3 (нем.)

65928. Биохимическая очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Шервуд (Biological treatment of aqueous refinery wastes. Sherwood Peter W.), Water and Water Engng, 1955, 59, № 718, 550—553 (англ.)

Сточные воды (СВ) нефтеперерабатывающих з-дов содержат фенолы, нефть и другие органич. примеси. Изучалась их биохим. очистка с активным илом (АИ) и на биофильтрах (БФ). АИ должен быть постепенно акклиматизирован, после чего он может работать на воде, имеющей состав (в *мг/л*): фенолы 100; БПК 1100; окисляемость 500. При времени аэрирования 8—12 час; дозе акклиматизированного АИ 4—5 *г/л* и pH 8 достигнуто снижение (в %): фенолов 90—95, БПК 90—95, окисляемости 73—75. Увеличение дозы АИ снижает продолжительность очистки: при дозе АИ 3,8 *г/л* время аэрирования 9 час., при 6,7 *г/л* — 4,5 часа. Введение рециркуляции позволяет снизить БПК на 99%. Очистка СВ на БФ проводилась при нагрузках СВ 331,5—1638 *л/час* на 1 *м*² площади БФ, при высоте слоя загрузки 15,2 *см*. При рециркуляции 2 : 1 снижение конц-ии фенолов соответственно составляло 88—81%; без рециркуляции эффект снижался до 55% Удаление нефти при нагрузке 331,5*л/час* на 1 *м*². без рециркуляции 58%; с рециркуляцией 69%. Н снижение БПК рециркуляция оказывает малое влияние. А. Ф.

65929. Очистка фенольных сточных вод газогенераторных установок. Драбек (Čištění fenolových odpadních vod generátorových stanic. Drábek B.), Paliva, 1955, **35**, № 11, 319—322 (чеш.; рез. русс., нем.)

Лабораторные опыты показали возможность очистки фенольных вод путем фильтрования их через шлак. Отработанный фильтрующий материал восстанавливает свою адсорбционную способность по истечении некоторого времени в результате окисления фенолов кислородом

XUM

воздуха. Конц-ия фенола в воде должна быть $\leqslant 2000$ *мг/л*. Опыты на небольшом стекольном з-де показали применимость этого метода для з-дов средней производительности. Фенольную воду при подаче на фильтр нужно мелко разбрызгивать, отработанный фильтр — периодически промывать и хорошо продувать воздухом. З. Б.

65930. **Рекомендации по обезвреживанию сточных вод предприятий шерстяной промышленности.**— (An industrial waste guide to the wool processing industry.—), Amer. Dyestruff Reporter, 1955, **44**, № 19, P655—P661 (англ.)

Дан обзор проблемы очистки сточных вод (СВ) предприятий шерстяной пром-сти. Рекомендуется при обезвреживании СВ исходить из следующих положений: максимально сокращать кол-во и загрязненность СВ путем соответствующей организации технологич. процесса; извлекать из СВ ценные примеси (волокно, жир, удобрительные в-ва); при представляющейся к тому возможности очищать СВ совместно с городскими. В случае самостоятельной очистки СВ возможно применение следующих методов: коагуляция, хлорирование, адсорбция, биохим. окисление. Для коагуляции СВ от мытья шерсти могут применяться H_2SO_4, $CaOCl_2$, $CaCl_2 + CO_2$. Обесцвечивание красильных стоков может осуществляться: хлорированием, нейтр-цией известью, фильтрованием через активный уголь, фуллерову землю и активированный боксит. Для коагуляции общего стока рекомендуются: $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ и $FeCl_3$. Очистка на биофильтрах может рассматриваться как метод доочистки. Н. Л.

65931. **Научно-техническая конференция по водному хозяйству и обезвреживание сточных вод сульфитцеллюлозной и бумажной промышленности.**— (Gospodarka wodna i neutralizacja ścieków w przemy le celulozowo-papierniczym.—), Przegl. papiern., 1955, **11**, № 10, 310—314 (польск.)

Программа конференции и краткие рефераты докладов и выступлений. Г. К.

65932. **Модифицированная схема сбраживания сточных вод предприятий мясной промышленности. С т е ф ф е н** (Full-scale modified digestion of meat packing wastes. S t e f f e n A l f r e d J.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 12, 1364—1368 (англ.)

Описана схема установки для сбраживания сточных вод (СВ) предприятий мясной пром-сти, состоящая из сооружения для выравнивания расхода СВ, метантенков, дегазатора, устройства для отделения сброженного твердого в-ва от СВ, высоконагружаемых биофильтров и хлоратора. Установка запроектирована на основе лабор. опытов, позволивших установить, что анаэробное сбраживание СВ успешно протекает при 12-часовом периоде сбраживания с нагрузкой 3,56 *кг* БПК на 1 $м^3$ объема метантенка и т-ре 35° и ведет к снижению БПК (1200—3000 *мг/л*) на 95% и грубодисперсных примесей на 97%. Л. Г.

65933. **Очистка и использование сточных вод крахмального производства в рыбных прудах. П ы т л и к** (Čištění a využívání plodovych odpadních vod škrobárenskych v akumulačních rybnících. P y t l í k R.), Voda, 1956, **35**, № 1, 24 (чеш.)

65934. **Очистка активным илом сточных вод от консервирования цитрусовых. Д о э р т и, У о л ф о р д, М а к-Н э р и** (Citrus waste water treatment of activated sludge. D o u g h e r t y M a r s h a l l H., W o l f o r d R i c h a r d W., M c N a r y R o b e r t R.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 7, 821—826 (англ.)

Опыты проводились в лабор. условиях с искусственно приготовленной сточной водой (СВ) (БПК$\approx$2000 *мг/л*). Установка состояла из трех проточных последовательно соединенных аэротенков и отстойника. Продолжительность аэрирования в каждом аэротенке 6 час. Конц-ия активного ила не должна превышать 16% по объему. Снижение БПК на 90% достигалось при нагрузке 2,6—4,1 *кг* БПК на 1 $м^3$ аэротенка в сутки. Добавка N и P излишня. Перегрузка снижает качество очистки СВ и ухудшает ил. Микроскопич. анализ ила показал наличие в нем *Vorticellae*, что указывает на его хорошее состояние. При длительной непрерывной работе наблюдается снижение pH, вызывающее ухудшение качества ила и выходящей воды. Добавки щелочи для поддержания pH $\sim$7 улучшают качество ила. Избыточный ил центрифугировался и подсушивался. При анализе сухого ила в 1 *г* его обнаружены следующие кол-ва витаминов группы B (*μг*): витамин B_{12} 2,0; ниацин 35; рибофлавин 9,4; пантотеновая к-та 20,0; тиамин 5,0; пиридоксин 5,0. Поэтому подсушенный ил может служить источником витаминов в пищевом рационе животных. А. Ф.

65935. **Очистка и использование сточных вод кожевенного производства. Р у э д а, М е д е м-С а н х у а н** (Depuracion y aprovechamiento de aguas residuales procedentes de tenerias. R u e d a J a v i e r M a r t i n, M e d e m S a n j u a n J o s e), Rev. obras públicas, 1956, **104**, № 2, 72—78 (исп.)

65936. **Сброс мусора в канализацию. Х а з е л т а й н** (Addition of garbage to sewage. H a s e l t i n e T. R.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 6, R308—R311 (англ.)

Сброс уличного мусора и хозяйственно-бытовых отбросов повышает БПК сточных вод и усиливает их запах. Процесс сбраживания осадка при наличии мусора замедляется и сопровождается повышением выхода к-т (резкое снижение pH). С. С.

65937. **Фильтрование ила на очистных сооружениях в Ярдлей. Д ж о н с, Д ж е н к и н с** (Sewage sludge filtration at Yardley Works. J o n e s B. R. S., J e n k i n s S. H.), Municip. Engng, 1955, № 3432, 1312; № 3433, 1347 (англ.)

Проведены работы по обезвоживанию сырого и сброженного (при 53—63°) ила на вакуум-фильтре. Для фильтрования ила при постоянном давлении получена следующая зависимость между объемом фильтрата V и временем t: $t / V = b \cdot V + a'$, где a и b — постоянные, характеризующие процесс фильтрования в данных условиях. Способность ила к обезвоживанию характеризуется его уд. сопротивлением r: $r = 2b \cdot p \cdot A^2 / uv$ *см / г*, где p — общее давление, A — фильтрующая площадь, u — вязкость фильтрата, v — весовое соотношение твердой и жидкой фазы в исходном иле. Производительность вакуум-фильтра — L (*кг* твердой фазы / $м^2$ *час*) может быть рассчитана по ф-ле: $L = 0{,}0357 \times [(100 - C_k) : (C_u - C_k)] [0{,}0703\, mPC_u(100 - C_u) : MRn]^{1/2} \times 4{,}88$, где: C_k — влажность кека в %; C_u — влажность исходного ила в %; m — время всасывания в % от времени оборота барабана; P — среднее всасывающее давление, *кг / см*^{2}; M — время одного оборота барабана в мин; $R = r \cdot 10^{-7}$; n — вязкость фильтрата в *спуаз*. Во избежание засорения ткани M должно быть $\geqslant 2{,}5$ мин. Добавление к илу коагуляторов облегчает обезвоживание. Наиболее экономична известь. Увеличение времени контакта ила с известью повышает значение r. Рекомендуется применение CaO в кол-ве 10% на сухое в-во ила. Добавление коагуляторов к сброженному илу снижает r и поэтому не рекомендуется. Хорошие результаты со сброженным илом получают, повторно добавляя к 1-му объему его 3 объема очищ. сточной воды. После отстаивания ил хорошо обезвоживается на вакуум-фильтре с добавлением $FeSO_4Cl$. А. Ф.

XUM

65938. Лабораторная оценка сбраживания осадка сточных вод с высокими дозами загрузки. С о й е р, Р о й (A laboratory evaluation of high-rate sludge digestion. S a w y e r C. N., R o y H. K.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 12, 1356—1363 (англ.)

Лабораторные метантенки (емк. 6 *л*) эксплуатировались со временем пребывания (ВП) осадка от 6 до 20 суток. Загрузка проводилась через 12 час. Осадок перемешивался за счет рециркуляции газа. Максим. нагрузка при 6-суточном ВП 4,2—6,7 *кг / м³* по органич. в-ву. Степень распада органич. в-ва 52,2% при 6-дневном ВП и 58,2% при 20-дневном ВП. Распад жиров соответственно 53,0% и 71,4%; распад протеинов (по аммонийному азоту) при 6-дневном ВП составил 86% по отношению к 20-дневному ВП. Выход газа повышался с увеличением ВП от 0,549 до 0,599 *м³ / кг* загруженного органич. в-ва. Л. Г.

65939. Опыт эксплуатации автоматических дозаторов коагулянта. Н о в а к о в с к и й Н. С., Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 6, 9—12

Для автоматизации дозировки коагулятора на Сталинской водопроводной станции установлен дозатор системы Чейшвили и Крымского, действие которого основано на изменении электропроводности воды до и после ввода коагулятора. Годичная эксплуатация показала резкое уменьшение числа отклонений фактич. доз от заданных; точность дозировки выдерживалась в пределах ±5%. Г. К.

65940. Пробоотборник для сточных вод. Г е н д е р с о н (Sewage and industrial waste sampler. H e n d e r s o n W. B.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 9, 1036—1039 (англ.)

Дана схема портативного пробоотборника для сточных вод (СВ), состоящего из системы труб, насоса и соленоида. Непрерывно забираемая насосом вода совершает замкнутый кругооборот, и часть ее через клапан попадает в воронку, распределяющую ее в отдельные сосуды. Расход СВ измеряют по уровню их в канализационном колодце. Отбор проб можно производить с глубины 1,2—4,8 *м*. А. Ф.

65941. Измерение расхода жидкости в коллекторах при помощи омметра. А й (Measuring flow in sewers by the ohmmeter technique. E y e J o h n D.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 8, 297—299 (англ.)

Описан прибор для определения глубины жидкости, состоящий из двух изолированных проводников, фиксированного и подвижного, соединенных с вольтомметром. Фиксированный проводник устанавливают на дне коллектора, подвижной постепенно опускают; при соприкосновении его с жидкостью происходит замыкание цепи, фиксируемое прибором. Максим. ошибка <10%. Отдельно определяют скорость течения жидкости и по этим данным вычисляют ее расход. М. Г.

65942 К. Справочник по отведению городских сточных вод. Изд. 16-е, перераб. и расшир. И м х о ф ф (Taschenbuch der Stadtentwässerung. 16 verb. und erw. Aufl. I m h o f f K a r l. München, R. Oldenbourg, 1956, 338 S., ill.) (нем.)

65943 К. Организация эксплуатации водоподготовительного оборудования промышленных теплосиловых станций. М е щ е р с к и й Н. А. М.—Л., Госэнергоиздат, 1956, 367 стр., илл., 12 р. 75 к.

65944 К. Новые пути в подготовке питательной воды на электростанциях. Сб. статей. Перев. с нем. М.—Л., Госэнергоиздат, 1956, 23 стр., илл., 1 р. 45 к.

65945 П. Осаждение (Precipitation) [Permacel Tape Corp.]. Австрал. пат. 154799, 4.02.54

Коагуляция коллоид. систем может быть произведена добавкой к ним 1—10 000 *мг/л* растворимых в воде полимеров, способных к ионизации с отдачей в р-р ионов, имеющих заряд, противоположный по знаку заряду колл. частиц. Указанные полимеры могут быть получены конденсацией 1,2 моля альдегидов с 1 молем соли гуанидина. Ю. С.

65946 П. Переносное приспособление для очистки и фильтрования воды. Ф ё й е (Appareil portatif pour la purification et le filtrage de l'eau. F e u i l l e t G.). Франц. пат. 1075858, 20.10.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 3, 467 (франц.)]

Вода вливается в спец. мешок, где она обеззараживается антисептич. средствами, затем, через нижнюю конич. часть мешка, заканчивающуюся удлинённым отростком, она поступает в карман, содержащий фильтрующий материал, удаляющий одновременно избыток введенного антисептика. М. Г.

65947 П. Генерация пара и состав для пеногашения. Р и з н а р (Steam generation and compositions for inhibiting foaming. R y z n a r J o h n W.) [National Aluminate Corp.]. Пат. США 2701239, 1.02.55

В качестве пеногасителя предложен продукт взаимодействия первичного или вторичного амина со смесью окиси этилена и окиси 1,2-пропилена. Средний мол. вес полученного соединения ⩾1200, оно практически не растворимо в котловой воде при т-ре генерации пара и может применяться также и при повышенном солесодержании котловой воды. О. М.

65948 П. Пеногасители для применения в парогенераторах. Б е р д, Д ж а к о б и (Inhibition of foaming in steam generators. B i r d P a u l G., J a c o b y A r t h u r L.) [National Aluminate Corp.]. Пат. США 2717881, 13.09.55

Вспенивание воды котлов с давлением выше атмосферного может быть подавлено добавлением пеногасителей типа XC(O)N(H)YN(H)C(O)Z, где: X и Z — радикалы алифатич. углеводородов, содержащие ⩾10 атомов С и одну двойную связь С=С; Y — остаток полиамина. Примером таких пеногасителей являются: дирицинолеилтриэтилентетрамин; диолеилдиэтилентриамин; симметричный ненасыщ. диацилполиамин; диолеилтриэтилентетрамин; олеилстеарилдиэтилентриамин; симметричный ненасыш. диацилполиэтиленполиамин. Приведены методы синтеза этих пеногасителей. О. М.

65949 П. Метод предотвращения пенообразования при генерации пара. Д е н м а н (Method of inhibiting foam formation in steam generating systems. D e n m a n W a y n e L.) [Dearborn Chemical Co.]. Пат. США 2727867, 20.12.55

Для предотвращения пенообразования рекомендуется добавлять в котловую воду в-ва общей ф-лы $HO-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_y-O-CH(CH_3)-CH_2-O-[CH(CH_3)-CH_2-O]_x-CH(CH_3)-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_y-CH_2-CH_2-OH$ с мол. весом в пределах 1500—12 000; x имеет значение ⩾15; y — от 3 до 63. В. Ш.

65950 П. Песколовка для сточных вод. С т е н г е л (Waste water purifying plant. S t e n g e l E.). Англ. пат. 713609, 11.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i338 (англ.)]

Вода, содержащая грубодисперсные примеси, переливается через подвижный порог. Перед порогом установлена цилиндрич. горизонтальная камера, попадая в которую нижние слои воды, содержащие в основном песок, хорошо перемешиваются. Песок поступает в коллектор, расположенный сбоку камеры, а более легкие примеси уносятся потоком воды. Песок из коллектора удаляется сжатым воздухом. С. С.

65951 П. Способ очистки сточных вод целлюлозной, бумажной и картонной промышленности. Ш в а р ц,

Хенниг (Verfahren zur Reinigung von Abwässern der Zellstoff. Papier- und Pappenindustrie. Schwarz Rudolf, Hennig Theodor) [Zschimmer und Schwarz, vormals Chemnitz.]. Пат. ФРГ 929889, 4.07.55 [Papier, 1955, **9**, № 19/20, L104 (нем.)]

Для осветления сточных вод в качестве коагуляторов применяют смеси сульфированных жиров (предпочтительно касторового масла) и белковых в-в (клея и продуктов его разл.) или кератина. М. Г.

65952 П. **Печь для сжигания осадка. Херндон** (Sludge decomposing kiln. Herndon Lyle Kermit) [The Fluor Corp., Ltd]. Пат. США 2703749, 8.03.55

С целью предотвращения накапливания больших кол-в спекшегося остатка (СО), образующегося при сжигании осадков промышленных сточных вод, содержащих серную к-ту, предложена цилиндрич. печь, которая позволяет непрерывно удалять СО. Корпус печи разделен колосниковой решеткой (КР) на две зоны. Осадок через сопло подается в верхнюю зону, где при высокой т-ре из него выделяется SO_2, и падает на КР. Воздух подается в нижнюю зону печи. Излишки СО скребковым устройством подаются в разгрузочные трубы, вмонтированные в КР и расположенные под скребками. Вал и рычаги скребкового устройства охлаждаются водой. Кол-во удаляемого СО контролируется винтовыми устройствами, расположенными в конце каждой из разгрузочной труб. О. Б.

См. также: Анализ 65304, 65317, 65354. Св-ва примесей 66945. Иониты 66590, 65489. Коррозия 67255, 67276. Утилизация и удаление отходов 66201. Водоемы и водотоки 67234. Аппараты и к.-и. приборы 65479, 65776

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

65953. **Совместное производство горючего газа, электроэнергии и синтетических продуктов. Бахль** (Die Verbunderzeugung von Heizgas, elektrischem Strom und Syntheseprodukten. Bachl Herbert), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1954, **6**, № 5, 157—163 (нем.)

Рассмотрены (с точки зрения термодинамики) процессы переработки твердого топлива с целью получения тепловой и электрич. энергии и синтетич. продуктов. Сделан вывод об экономич. целесообразности совместного осуществления указанных процессов на основе комплексного использования топлива. С. Г.

65954. **Энергия и химические продукты из торфа. Вудуорд** (Power and chemicals from peat. Woodward F. Neville), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 364, 219—224 (англ.)

Приводятся краткие сведения о торфе: мировые запасы, физ. и хим. свойства, способы добычи и обезвоживания, использование для произ-ва электроэнергии (в том числе в газовых турбинах), коксование для получения кокса, смолы и газа, переработка в синтез-газ. В. К.

65955. **Химия угля и кокса I. Граув** (Kohle- und Kokschemie I. Von der Kohle zum Koks I. Graue Georg), Chem. Labor. und Betrieb, 1956, **7**, № 1, 17—28 (нем.)

Рассмотрены вопросы происхождения каменных углей, запасы, и добыча их в 1954 г. в различных странах, а также методы исследования: определение влажности, зольности, летучих, теплотворности и элементарный анализ. Н. К.

65956. **Проект германского стандарта DIN 51850 на газообразные топлива. Теплоты сгорания и теплотворности их компонентов при 25° и 760 *мм* рт. ст.**— (Gasförmige Brennstoffe. Verbrennungswärmen und Heizwerte ihrer Komponenten bei 25° C und 760 Torr, Entwurf Februar 1955, DIN 51850.—), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 1, 29—30 (нем.)

Приводятся значения теплоты сгорания (ранее именовавшейся высшей теплотворности) и теплотворности (ранее — низшей теплотворности) для индивидуальных газов: CO, H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, α-C_4H_8, *изо*-C_4H_8, *н*-C_4H_{10}, *изо*-C_4H_{10}, C_6H_6, C_7H_8, C_8H_{10}, NH_3, C_2N_2, HCN, H_2S, CS_2, COS, а также для C (кокс) и C (графит) при сгорании их в CO_2 и CO. Б. Э.

65957. **О распределении отдельных компонентов золы каменного угля между петрографическими фракциями, полученными методом избирательного дробления. Бабкин М. П.**, Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 1, 147—148

Исследование распределения составных элементов золы угля между блестящей фракцией (витрен и кларен) и матовой (дюрен и фюзен) показало, что содержание SiO_2 в золе исследованных образцов угля, а также полуторных окислов в большинстве проб (четырех) и окиси алюминия повышено в матовой фракции, содержание окиси кальция и серы значительно увеличено во всех образцах блестящей фракции, а кол-во окиси железа и окиси марганца повышено в большинстве проб блестящей фракции. Закономерности в распределении окиси магния между отдельными фракциями установить нельзя. Б. Э.

65958. **Общая химическая характеристика торфов БССР. Раковский В. Е., Позняк В. С., Шиманский В. С.** (Агульная хімічная характарыстыка тарфоу БССР,Ракоўскі В. Е., Позняк В. С., Шыманскі В. С.), Весці АН БССР, 1955, № 5, 128—139 (белорусс.); Изв. АН БССР, 1955, № 5, 135—147

Приведены анализы белорусских торфов различных видов и ботанич. состава; приводятся содержание золы, элементарный состав органич. массы, теплота сгорания, хим. состав золы. Показано, что зольность верховых торфов колеблется в пределах 1,11—4,0%, низинных в пределах 4,0—12,0%; теплота сгорания большинства торфов средней степени разложения составляет 5400—5600 *ккал/кг* органич. массы; органич. масса торфов содержит C 50—60%, H 5—6%, N 3,5%. По составу золы низинные торфы отличаются повышенным содержанием Ca. В. К.

65959. **Некоторые данные о составе горючих сланцев месторождения Общий Сырт. Полозов В. Ф., Сиверцев А. П.**, Тр. Всес. н-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 4, 57—62

Проведено исследование состава горючих сланцев из опытных штолен месторождения Общий Сырт. При полукоксовании сланца с $Q_б^c$ 3217 *ккал/кг* выход смолы в среднем составляет 18,9%, а полукокса — 62,8%; последний имеет $Q_б^c$ 2400 *ккал/кг* и может быть использован как промышленное и бытовое топливо; а также в качестве исходного сырья для получения водяного газа. Ввиду того, что содержание CaO в золе сланца составляет от 17 до 39%, а минер. часть сланца ~50%, полукокс может также служить исходным сырьем для получения вяжущих материалов типа цемента. Б. Э.

65960. **Обогащение прибалтийских горючих сланцев. Рембашевский А. Г., Проскуряков В. М.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1954, **30**, 53—68

Исследования по обогащению горючих сланцев показали, что методом флотации можно получить из сырья, содержащего 30—35% органич. массы, концентрат

88—90% органич. массы (степень ее извлечения 90—92%) и концентрат, содержащий 85—90% известняка. Первый является очень ценным сырьем для получения искусств. жидкого топлива и высококалорийного энергетич. газа, второй — для произ-ва портландцемента. Авторами предложена технологич. схема обогащения горючих сланцев. Б. Э.

65961. **Освоение и эксплуатация вакуумного пеногасителя в флотационном отделении Чумаковской ЦОФ. Воронов К. Д., Бутовецкий В. С.,** Кокс и химия, 1955, № 2, 18—20

Образующийся в результате флотации пенный продукт при удалении из флотомашины имеет толщину слоя 100—150 *мм*, устойчив, насыщен частицами высококачеств. низкозольного коксующегося угля. Пенный продукт, состоящий из 25—30% воды, 55—65% воздуха и 5—20% угля, насосом перекачивается на вакуум-фильтрацию в дисковых и барабанных вакуум-фильтрах. Предварительно пенный продукт подвергается пеногашению, чтобы не снизить его транспортабельность. Из-за неудовлетворительного пеногашения также снижается производительность вакуум-фильтра, а в отдельных случаях (Чумаковская ЦОФ, Ново-Макеевская СФ, Ворошиловская ОФ) падает до 0. Автор объясняет снижение производительности вакуум-фильтра за счет дополнительных затрат времени на разрушение пузырьков воздуха. Как показала практика, пеногасители вакуумного типа недостаточно эффективны. При самотечной транспортировке пенного продукта производительность вакуумфильтрации низка. На Чумаковской ЦОФ разработан и внедрен способ гашения пены, основанный на явлении инжекции. Пенный продукт самотеком поступает в бак, из которого пена отсасывается вакуум-насосом при разрежении 400—500 *мм* рт. ст. Одновременно в этот же трубопровод засасывается воздух из атмосферы, который при инжекции увлекает пенный продукт в бак-ресивер. В процессе транспортирования происходит пеногашение. В ресивере происходит отделение воздуха от пульпы, которая самотеком поступает на фильтрацию. В результате на фильтре образуется корка кека в 50—60 *мм*, равномерно распределенная по всей площади дисков. У. А.

65962. **Коксование низкосортных углей в непрерывнодействующих вертикальных ретортах. Брансон, Пиккеринг** (The carbonisation of low-rank coals in continuous vertical retorts. Branson W. R., Pickering E. T.), Gas. World, 1956, **143**, № 3737, 743—747 (англ.)

Приводятся результаты опытов коксования слабококсующихся английских углей в вертикальных ретортах в смеси с коксующимися углями, а также без добавки последних. В. К.

65963. **Новые методы улавливания химических продуктов коксования. Сансам, Гигиль** (Recent developments in by-product recovery plant. Sansam W., Gigiel J.), Gas World, 1955, **141**, № 3690, 91—100 (англ.)

Рассматриваются новые методы улавливания и обработки хим. продуктов коксования угля: 1) селективное улавливание H_2S из коксового газа р-ром NH_3, 2) улавливание и выделение HCN, 3) выделение пиридина при улавливании NH_3 в сатураторах, 4) очистка сырого бензола каталитич. гидрированием. Приведены схемы и технико-экономич. показатели этих процессов. Библ. 17 назв. В. К.

65964. **Свойства текучести системы каменноугольный пек-масло (в присутствии полимера). Вуд, Филлипс** (The flow properties of a polymer coal tar pitch system. Wood L. J., Phillips G), Bull. Brit. Soc. Rheol., 1955, № 43, 7 (англ.)

В результате исследования вязко-эластич. свойств системы пек и масло из каменноугольной смолы вертикальных реторт установлено, что в отсутствие полимера смеси масла и пека представляют собой вязкие составы, которые следуют ньютоновским закономерностям. Добавление полиметилметакрилата вызывает опережающий эффект эластич. деформации и примерно равное отставание восстановления при снятии напряжения. Л. П.

65965. **Центральная установка в Гельзенкирхене для ректификации сырого бензола под давлением. Трефни** (Die zentraldestillationsanlage für druckraffiniertes Rohbenzol in Gelsenkirchen. Trefny Franz), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 12, 874—879 (нем.)

Дается подробное описание работы с приложением схемы центр. ректификационной установки для разделения сырого бензола под давлением, включающей установки по получению бензола, толуола, ксилола и арзола. Характеризуется разделительная способность установки, позволяющей получать, считая на сырой бензол,— 63% чистого бензола с т. кип. 80°; 13% чистого толуола с т. кип. 110°; 7% чистого ксилола, выкипающего в пределах 138—141°; 2% арзола 1 (165—180°) и 3% арзола 2 (180—200°). Приводится организационная и штатная структура установки. Б. Э.

65966. **Полукоксование землистых бурых углей Украинской ССР под давлением в лабораторных условиях. Чернышев А. Б., Толубинский В. И., Альтшулер В. С., Рабинович М. И., Шафир Г. А., Хопта Г. Н.,** Сб. тр. Ин-та теплоэнерг. АН УССР, 1955, № 11, 37—50

Исследован в лабор. установках процесс полукоксования украинских бурых углей под давл. до 50 *ат* в токе азота и пароазотной смеси. Показано, что первичный процесс разложения этих углей в среде азота при т-рах до 600° не зависит от давления, но в смоле с повышением давления увеличивается содержание парафинов и уменьшается содержание легких фракций. Опыты в пароазотной среде показали, что введение водяного пара увеличивает выход газа и первичной смолы и уменьшает выход полукокса; при этом с увеличением давления увеличивается уд. вес смолы, содержание в ней парафина и силикагелевых смол, уменьшается содержание оснований, фенолов, карбоновых к-т и нейтр. углеводородной части; степень разложения водяного пара, вводимого с дутьем, при одинаковом времени пребывания парогазовых продуктов в реакционном аппарате тем меньше, чем выше давление. Н. К.

65967. **Каталитический крекинг парогазовых продуктов полукоксования углей. Жуков В. А., Тагушева Л. Д., Солодовникова К. С., Лебедева П. И.,** Тр. Ленингр. инж.-экон. ин-та, 1955, № 9, 97—106

С целью повышения выхода моторного топлива при полукоксовании углей проведено лабор. исследование с парофазным крекингом продуктов полукоксования при атмосферном давлении с применением различных катализаторов. Полукоксование велось в вертикальной стальной трубке, при непрерывном движении угля (марки Д); парогазовые продукты полукоксования проходили через трубку с движущимся слоем нагретого катализатора при т-рах 400—550°. В качестве катализаторов испытывались: активированная кембрийская глина и собственный полукокс, активированный перегретым водяным паром при т-ре 600 и 800°. Лучшие результаты получены при использовании полукокса, активированного при 800° и при т-ре крекинга 400°; выход очищ. бензиновой фракции при этом повысился на 142%, а дизельной — на 25%. В. К.

65968. **Нейтральные компоненты легкого масла с пределами кипения 1 —188°, полученного из**

XUM

каменноугольной смолы полукоксования. Е г е р, К а т в и н к е л ь (Über die neutralen Bestandteile des Steinkohlenschwelteeres, insbesondere im Leichtöl vom Siedebereich 134—188° C. J ä g e r A l f r e d, K a t t w i n k e l G ü n t e r), Brennstoff-Chemie, 1954, **35**, № 23/24, 353—362 (нем.)

В результате периодич. фракционной разгонки 25 *кг* легкого масла на колонне с 55 теоретич. тарелками, с производительностью 2 *л/час*, рабочим объемом 300 $см^3$ получено в интервале 100—200° 27 фракций. Выделение индивидуальных компонентов производилось хим. методами, в частности хроматографией. Парафины и ароматич. углеводороды исследовались количественно, а смеси изопарафинов с нафтенами — качественно. Приведены данные анализа узких фракций в ИК-спектре. Во фракции нейтр. масла (134—188°) обнаружено 34 в-ва (20 ароматич., 4-*n*-парафина, 6 нафтенов, 3 изопарафина; кроме того, в этой фракции найден 2,5-диметилтиофен). Выделены пентен-1, гексен-1, гептен-1, октен-1, бутанон и ацетон. Подробно описаны методы выделения бензола, толуола и нафталина. Были также изолированы метилциклогексан и *n*-гептан. Отмечено относительно высокое содержание ароматики в бензиновой фракции 130—180°. Только ~20% присутствующих олефинов имеют обычную ненасыщенность и легко гидрируются. В общей ароматике больше всего представлены ароматич. углеводороды, оксисоединения, фенол, а также пиридин и пиколин. Из соединений с открытой структурой представлены главным образом *n*-парафины. Даны и ненасыщ. соединения вышеуказанного характера. Г. С.

65969. **Исследование процесса газификации сланцев Поволжья под давлением с одновременным пиролизом сланцевой смолы. Д о д о н о в Я. Я., Б о р з о в а Л. Д., К о л о с о в а В. С., П о к а е в с к а я В. С.,** Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-та, Саратов, 1955, 485

Исследовался процесс газификации сланца с водяным паром под давлением с одновременным пиролизом смолы, вводимой в зону газификации газогенератора. Введение смолы приводит к значительному увеличению кол-ва газа, при этом пиролиз смолы протекает полностью и улучшает качеств. состав газа, обогащая его метаном и другими углеводородами. Б. Э.

65970. **Исследование каталитических превращений сланцевой смолы. Сообщение I. К л ю к в и н Н. А., Т а р а с е н к о в а Е. М., А б а р е н к о в а Е. А., Д о б р о м ы с л о в а К. Н.,** Тр. Ленингр. инж.-экон. ин-та, 1955, № 9, 90—96

Проведено лабор. исследование действия алюмосиликатного катализатора на пары сланцевой смолы. Парогазовые продукты полукоксования сланца пропускались без охлаждения через слой катализатора при т-рах от 300 до 500°: исследовался фракционный и групповой состав получаемых жидких продуктов. Показано, что алюмосиликатный катализатор в данных условиях: 1) дегидратирует некоторые нейтр. кислородные соединения смолы, 2) не ускоряет р-ции ароматизации, 3) при 500° ускоряет р-цию крекинга с повышением содержания непредельных углеводородов. В. К.

65971. **Пути рациональной переработки сланцев на газ и жидкое топливо. Ж у к о в В. А.,** Тр. Ленингр. инж.-экон. ин-та, 1955, № 9, 63—89

Рассмотрены физ.-хим. свойства сланцев и недостатки существующих технологич. схем их переработки с применением камерных или туннельных печей (применение только кускового сланца, большие потери углерода с сланцевым коксом или полукоксом). Описаны (без приведения эксперим. данных) рекомендуемые схемы безостаточной переработки как мелкого, так и кускового сланца с получением городского или промышленного газа в двухзонном газогенераторе; в нижней его зоне происходит газификация полукокса, а в верхней — полукоксование сланца, для которого теплоносителем служит сланцевый газ после пиролиза; газ и пары смолы из камеры полукоксования проходят в насадочные регенераторы, где подвергаются пиролизу для получения товарного газа; регенераторы нагреваются продуктами сжигания газа, получаемого в зоне газификации полукокса. Приведен вариант схемы с регенератором с движущимся твердым теплоносителем и схема переработки сланцевой мелочи, по которой полукоксование сланца производится в аппаратах циклонного типа. В. К.

65972. **Исследование термического разложения пылевидного топлива в потоке пара. К а ш и р с к и й В. Г., П е т е л и н а В. С., Л о б а ч е в а Н. П.,** Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-та, Саратов, 1955, 482—483

Приводятся данные по составу и выходу газа пирогенетич. разложения пылевидного топлива в реакторе с внешним обогревом в потоке перегретого пара при т-рах от 550 до 1000°. Пиролизу подвергались общесыртовский и волжский сланцы, а также украинский бурый уголь в виде пыли, полностью проходящей через сито с 900 отверстиями на 1 $см^2$. Время пребывания частиц топлива в реакторе не превышало десятых долей секунды. Установлено, что при разложении пылевидного топлива в потоке пара при определенных температурных условиях процессам термич. разложения органич. массы топлива сопутствует газификация пылевидного кокса водяным паром. Б. Э.

65973. **Полимеризация олефиновых углеводородов рафинатов средних фракций сланцевой смолы. П л а т о н о в Р. К.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 4, 152—160

Исследовалось влияние степени очистки исходного сырья от кислородных соединений (КС), а также режима полимеризации с $AlCl_3$ на выход и качество продуктов полимеризации. Работа проводилась с двумя рафинатами дизельной фракции генераторной смолы разной степени очистки от КС. Повышенное содержание КС в исходном сырье отрицательно влияет на свойства полимерных масел (ПМ) и вызывает увеличение расхода $AlCl_3$; поэтому наиболее эффективным средством получения качеств. ПМ является максимально возможное удаление КС из исходного сырья. Сопоставление свойств ПМ типа автола 10 и МК-22 с аналогичными нефтяными маслами показало, что при одной и той же исходной вязкости ПМ содержат больше низкокипящих фракций, чем нефтяные, при этом последние имеют более однородный групповой состав. По мере повышения т-ры кипения фракций ПМ в них увеличивается содержание полициклич. соединений. Режим полимеризации и степень очистки исходного сырья от КС не оказывают влияния на характер окисления ПМ, причем последние обладают меньшей коррозийностью по отношению к свинцовистой бронзе по сравнению с нефтяными маслами. Окисление ПМ идет с образованием различных, растворимых в масле продуктов кислого, но не агрессивного характера, без образования асфальтенов и нерастворимых осадков. Б. Э.

65974. **Гидрирование кислой и нейтральной составляющих остатка генераторной сланцевой смолы, кипящего выше 325°. Г л у ш е н к о в а Е. В., С е м е н о в С. С.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 4, 167—174

Приводятся предварительные данные по гидрированию (Г) кислых (КЧ) и нейтр. (НЧ) частей остатка сланцевой смолы полукоксования, кипящего выше 325°, в присутствии 1% тонкоизмельченного железного (жидкофазного) и вольфрамовых (для предварительного гидрирования и расщепления) промышленных катализаторов (К) при т-рах от 375 до 450° и давл. 150 *ат*. При ГНЧ образуются кислые соединения, а

ХИМ

при Г КЧ с повышением т-ры происходит восстановление фенолов с одновременным более энергичным расщеплением высших фенолов. КЧ имеет большую склонность к коксообразованию на всех трех К, при этом вольфрамовые К дают повышенное кол-во твердых в-в по сравнению с железным, а также более высокий выход фракции, выкипающей до 325°. НЧ на всех К дает при повышении т-ры более значительный прирост выхода широкой фракции, чем КЧ. Б. Э.

65975. **Химический состав фенолов средней фракции смолы полукоксования прибалтийских сланцев. Феофилов Е. Е., Гарновская Г. Н., Паршина Е. П.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 4, 205—217

Изучался хим. состав фенолов, выделенных 10%-ным р-ром NaOH из фракции 180—350° генераторной смолы. Проводилась ректификация с последующим детальным анализом узких фракций, которым определялись: d_{20}^{20}; $n^{20}D$, мол. вес, элементарный состав, содержание OH, т-ры кипения и плавления. Для ряда фракций получались производные: арилгликолевые к-ты, бензоаты, пикраты, свинцовые соли. Адсорбционный анализ, проведенный на Al_2O_3, позволил разделить сланцевые фенолы на одноатомные и многоатомные и полициклич. соединения и алкилфенолы, имеющие одно кольцо. Показано, что фенолы средней фракции являются сложной смесью, состоящей из 58% оксипроизводных бензольного ряда, 8% диоксипроизводных того же ряда, 18% оксипроизводных ряда нафталина и 10% диоксипроизводных нафталина. Из индивидуальных соединений найдены: *n*-изобутилфенол, 2-метил-4-этилфенол, 3-метил-4-этилфенол, пирокатехин, α-нафтол, β-нафтол, 2,7-, 1,4- и 1,5-диоксинафталины. Б. Э.

65976. **Выделение фенолов из средней фракции смолы полукоксования прибалтийских сланцев растворами метилового спирта. Гарновская Г. Н.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 4, 199—204

Исследовалась возможность раздельного выделения метиловым спиртом (CH_3OH) фенолов (Ф) и нейтр. кислородных соединений (НКС) из средней фракции генераторной смолы, выкипающей при 185—340° и содержащей 16% Ф и 23% НКС. Обработка фракции производилась в течение 5 мин. р-рами CH_3OH различной конц-ии методом псевдопротивотока при 15—20° и соотношении CH_3OH: фракция = 2 : 1 по двум схемам. 60—70%-ный CH_3OH извлекает Ф с незначительным содержанием НКС. При последовательной обработке одной и той же порции исходного сырья р-рами CH_3OH 60, 70, 80, 95%-ной конц-ии получается рафинат без Ф и с 7—8% НКС, при этом экстракты трех первых ступеней очистки представляют собою концентраты гидроксильных соединений, содержащие Ф. При обработке смеси этих экстрактов 60%-ным р-ром CH_3OH получаются Ф (выход 16,8% на исходную фракцию), практически идентичные Ф, выделенным из фракции водн. р-ром щелочи. Б. Э.

65977. **О регенерации щелочи из солевых растворов после разложения фенолятов. Феофилов Е. Е., Гарновская Г. Н., Паршина Е. П.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 4, 218—222

Результаты исследования регенерации щелочи из получающихся при разложении фенолятов (Ф) водн. р-ров с помощью CO_2 и роли карбоновых к-т (КК) в этом процессе. показали, что возможность регенерации щелочи из солевых р-ров, получающихся при разложении сланцевых Ф, зависит от содержания в р-ре КК. Из Ф, полученных при очистке сырых фракций, щелочь может быть регенерирована на 75—80% при следующих оптимальных условиях: т-ра 100°, время — 4 часа, кол-во CaO 10—15%. Более полное использование щелочи может быть достигнуто путем предварительной очистки фракций от КК. Б. Э.

65978. **Физико-химические свойства жидких продуктов термической переработки сланцев района Волги. Коллеров Д. К., Матвеева Н. И., Житенская В. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 4, 223—235

Приводится сводный материал по результатам исследований основных физ.-хим. свойств жидких продуктов термич. переработки волжских сланцев. Исследованиями установлено, что мол. вес (МВ), температурный коэфф. плотности (ТКП), кинематич. вязкость (КВ), теплоемкость (Т) и скрытая теплота испарения продуктов полукоксования сланцев района Волги мало меняются для сланцев различных месторождений. Предложены эмпирич. ур-ния по зависимостям МВ и ТКП от т-ры кипения и Т от т-ры и дана зависимость для КВ от т-ры кипения при 20 и 75°. Показано, что наибольшее совпадение с опытом дает расчет теплот испарения по ур-нию Уэйера и Итона. Б. Э.

65979. **Сравнительная характеристика генераторной и туннельной смол полукоксования прибалтийских сланцев. Зеленин Н. И., Семенов С. С.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 4, 130—135

Приводятся сравнительные данные по плотности, вязкости, показателю преломления, мол. весу, элементарному составу и содержанию функциональных кислородных групп туннельной (ТС) и генераторной смол (ГС) полукоксования, взятых целиком и их 25-градусных фракций, отобранных при 55 *мм* рт. ст., а также более широких фракций, отобранных при атмосферном давлении. Эти данные показывают, что не наблюдается существенного различия в составе и свойствах ТС и ГС во всех сравниваемых фракциях как вакуумной, так и атмосферной перегонки. Некоторое различие имеет место только для самых легких фракций смолы, состоящих преимущественно из углеводородов; это различие объясняется более высоким содержанием легких фракций в ТС. Отсутствие существенного различия в составе и свойствах ТС и ГС позволяет осуществлять их совместную переработку и совмещать их в любых соотношениях в различных случаях практич. применения. Б. Э.

65980. **Исследования вяжущих свойств сланцевой золы Поволжья, полученной при аэрофонтанном способе сжигания сланца. Крыжановский Б. Б., Майер А. А.,** Сб. тр. Респ. н.-и. ин-та местных строит. материалов, 1955, № 9, 201—224.

Изучена петрографич. характеристика золы (З), полученной при сжигании поволжских сланцев. При испытаниях образцов из З, после воздушного и воздушно-влажного режима твердения в течение 3 месяцев, установлен предел прочности при сжатии 60—100 *кг/см*², а при предварительном размоле З — 100—206 *кг/см*². При водн. режиме твердения З не является водостойкой. Исследованы свойства З при добавке строительного гипса и трепела. Рекомендовано применение З в качестве одного из компонентов при изготовлении автоклавных силикатных материалов. Повышение прочности при добавлении к З гипса объясняется образованием гидросульфоалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot Ag$ (I). Образцы воздушно-влажного хранения отличаются от образцов водн. хранения бо́льшей степенью карбонизации; CO_2 воздуха разлагает I с образованием двуводн. гипса и карбоната кальция. Предложен метод выращивания кристаллов новообразований при водотепловой обработке. Н. К.

XUM

65981. Применение техники хроматографического анализа к определению группового состава фракций смолы сланца Волжского месторождения, Каменская И. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 4, 259—280

Исследован метод хроматографич. разделения легких фракций сернистых смол с целью определения группового состава. Произведено определение группового состава нейтр. легкой и средней фракций генераторной смолы сланца Общего Сырта. Установлено, что хроматографич. метод определения и выделения нейтр. кислородных соединений с подкраской образца азокрасителем пригоден для эстонских смол, но не пригоден для фракций смол волжских сланцев, поскольку циклич. сульфиды и кислородные соединения имеют близкие показатели по адсорбируемости. Определение содержания нейтр. соединений с помощью $FeCl_3$ сопряжено со взаимодействием циклич. сульфидов, непредельных, ароматич. и тиофеновых соединений с реагентом. Удаление остатков хлора кипячением над металлич. Na приводит к большим потерям тиофеновых соединений. Н. К.

65982. Обзор достижений в области газификации. Аллан (Progress review N 35: developments in gas-producer practice. Allan G. W. C.), J. Inst. Fuel, 1955, **28**, № 176, 458—462 (англ.)

Обзор работ по исследованию: р-ций, происходящих в слое газифицируемого топлива, зависимости эффективности газификации от высоты слоя топлива, т-ры выходящего газа, наличия зоны перегонки топлива, применения обогащенного O_2 дутья в спокойном и взвешенном слоях. Рассмотрен также вопрос о применении генераторного газа для отопления коксовых печей. С. Г.

65983. Газификация тяжелых нефтяных топлив. Часть I. Периодические процессы газификации. Гарнер, Лонг (The gasification of heavy fuel oil. Part I — «Blow» and «Run» processes. Garner F. H., Long R.), Inst. Petrol. Rev., 1956, **10**, № 109, 5—9 (англ.)

Обзор. Библ. 25 назв. П. Б.

65984. Способы газификации. Петцольд (Vergasungsverfahren. Paetzold H.), Energietechnik, 1955, 5, № 10, 439—444 (нем.)

Окончание обзора способов газификации как применяемых, так и находящихся в стадии испытаний или разработки (См. РЖХим, 1956, 30066). Л. П.

65985. Городской газ из бурого угля. Хардуик (Town gas from brown coal. News of an Australian installation. Hardwick J. M. D.), Gas Times, 1954, **81**, № 836, 492—494 (англ.)

Краткое описание газового з-да в Австралии для выработки городского газа из бурого угля в газогенераторах Лурги (на паро-кислородном дутье под давл. 30 *ат*); производительность 1-й очереди з-да, вступающей в эксплуатацию в 1956 г., 566000 *м*³ в сутки. Дана трасса газопровода диам. 450 *мм*, протяженностью 160 *км* до Мельбурна. В. К.

65986. Международная конференция по безостаточной газификации угля (Conférence internationale sur la gazéification intégrale de la houille extraite), Rev. Soc. roy. belge ingrs. et industriels, 1955, № 7—8, 335—336 (франц.)

Краткое сообщение о содержании докладов, прочитанных на Международной конференции, организованной Национальным ин-том угольной промышленности 3—8 мая 1954 г. в Льеже (Бельгия). Х. Ф.

65987. Качество газа.— Поведение при горении и чистота. Шустер (Gasqualität. Brennverhalten und Reinheit. Schuster F.), G. W. F., 1953, **94**, 19 (нем.)

Чистота и поведение при горении являются основными характеристиками промышленных и бытовых газов. Приведены немецкие нормы 1939 г., устанавливающие допускаемые границы содержания O_2—0,3%, H_2 — 2 *г*/100 *нм*³, NH_3— 0,3 *г*/100 *нм*³ и т. д. Характеристика «поведение при горении» (Г) газа зависит от назначения газа — отопление или освещение. Применение в газовой пром-сти смесей коксового (КГ) и генераторного (ГГ) газов требует новых характеристик оценки горючести. Смешение газов должно производиться в надлежащих пропорциях, чтобы не происходило изменения газовых характеристик для потребителя ($Q_b = 4000—4300$ *ккал/нм*³, отношение плотности по воздуху 0,5, содержание инертных 12%). Приведены кривые и графики смешения для КГ и ГГ. Напр., смеси газов, имеющие характеристики в указанных нормах, могут быть составлены из 55,3% КГ + + 4497 % ГГ, или 80,8% КГ + 19,2% ГГ. Газы различных составов, но являющиеся равноценными по Г, должны иметь совпадающие плотности, теплоту и скорость горения. За характеристику Г предложено число Воббе $WZ = H_0/\sqrt{d_v}$. Обычные пределы числа WZ для смесей коксового и водяного газов 6000—7550. Анализируется возможность замены для потребителей одного газа другим (природного газа — смесью пропана и воздушного газа) в зависимости от предъявляемых требований. Приведены таблицы составов и взаимной замены смесей коксового газа и генераторных газов. Г. С.

65988. Управление потоком газа. Уорд (Gas flow control. Ward L.), Gas J., 1956, **286**, № 4838, 72—74 (англ.)

Даны схемы, описание работы и конструкции замкнутых пневматич. систем управления газовым потоком. На одной из английских газгольдерных станций установлена эксперим. система объемного регулирования потока газа, поступающего из газовой магистрали в газгольдер, при колебаниях давлений на приеме от 0,84 до 2,1 *кГ/см*² и на выходе от 300 *мм* водяного ст. до 0,63 *кГ/см*², при наличии пульсации от компрессора, при переменном режиме расхода газа; испытания системы прошли удовлетворительно. Приведены также более сложные системы управления потоком газа с пропорционирующим и интегральным устройством, причем отмечаются компактность, экономичность этих систем и перспективы их применения. П. Б.

65989. Точка росы газа в магистральном газопроводе. Коллер (Rosný bod plynu dopravovaného dálkovými plynovody. Koller Vladimír), Paliva, 1955, **35**, № 9, 270—274 (чеш.; рез. русс., нем.)

Произведены расчеты, представленные в диаграммах, изменения давления и т-ры газа по длине магистрального газопровода, на основании которых определены области возможного выпадения конденсата и, как следствие, области развития коррозии внутренней поверхности труб и возможного образования кристаллогидратов. Расчеты сделаны для конкретного случая транспортировки насыщ. водяными парами буроугольного газа в кол-ве 8000 *м*³ в 1 час по газопроводу диам. 250 *мм*, длиной 150 *км*, уложенного на глубине 1,5 *м*, при начальном давлении газа 18-*ати*, начальной т-ре летом +25°, зимой +5°, и конечной т-ре летом +5°, зимой —5°. Расчетные значения точек росы газа в конце газопровода сопоставлены с экспериментальными. К. З.

65990. Характеристика работы газогенератора горячего газа. Моррис-Аштон (Performance of a «hot gas» mechanical producer. Morris-Ashton K.), Gas Times, 1954, **78**, № 812, 166—168 (англ.)

XUM

Даны описание и показатели работы газогенераторов, работающих на коксе и коксовой мелочи, для обогрева реторт газового завода. В. К.

65991. Получение, свойства и использование парафина, получаемого при синтезе по Фишеру—Тропшу. Марсел (Fischer—Tropsch waxes. Their production, properties and uses. Marsel Charles J.), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, № 2, 131—134, 157—159 (англ.)

В результате синтеза углеводородов по Фишеру—Тропшу получается 35—60% бензина, 30—35% дизельного масла и 10—30% парафина в зависимости от применяемого давления. Изменяя условия процесса и состав газа, можно получить, главным образом, твердые углеводороды, которые разделяют на фракции дистилляцией. Первая фракция дает мягкий парафин с т. пл. 40°, вторая фракция — парафин с т. пл. 50—52°, остаток — сырой твердый парафин с т. пл. 90°. Парафины всех фракций могут быть применены для окисления в целях получения жирных к-т и для получения искусств. продуктов с различными т-рами застывания и размягчения и с различной твердостью. Н. М.

65992. Методика составления баланса органических оснований в продуктах коксования. Былицкий, Ростафинская, Внек (Z badań nad metodyką bilansu zasad organicznych z produktów koksowania. Bylicki A., Rostafińska D., Wnęk M.), Przem. chem, 1955, **11**, № 10, 565—571 (польск.; рез. русс., англ.)

Приведены результаты работ по методике составления баланса пиридиновых оснований в продуктах коксования каменного угля. Описан метод определения узких фракций в сырых основаниях, выделенных из смоляных масел, путем дистилляции наряду с криометрич. определением т-ры плавления кристаллов безводн. хлористоводородных солей. Изложен метод полного анализа состава фракции пиридиновых оснований, основанный на определении содержания отдельных компонентов путем фракционной кристаллизации их хлористоводородных солей. Приведен полный состав пиридиновых оснований в средней пробе смолы из польских углей и продуктов ее разгонки, а также в средней пробе сырого бензола. Н. К.

65993. Зависимость структуры и свойств смесей кокс-сажа-пек от состава композиций. Тарасов Г. Я., Фиалков А. С., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 1, 53—58

Исследовалось влияние состава композиций кокс-сажа-пек на их предельное напряжение, объемный вес и объемную усадку, уд. электросопротивление, микроструктуру и механич. свойства. Установлено, что с изменением состава композиций (К) кокс-сажа-пек образуются 3 структурные области, обладающие соответствующими свойствами. Содержание сажи в порошковой части смесей от 0 до 30% (об. %) соответствует области коксового каркаса, для которой является характерным постоянство предельного сдвига, рост электропроводности и механич. свойств К с увеличением содержания сажи в смеси. При содержании 30—50 об. % сажи образуется область переходной структуры с оптимальными физ.-хим. свойствами, обусловленными максим. сочетанием коксовой и сажевой структур (в последней содержание сажи — 50—100%). В области сажевой структуры с увеличением содержания сажи падает объемный вес образцов, снижается удельное электросопротивление необожженных. и обожженных образцов, уменьшается предел прочности на изгиб, а твердость К остается относительно постоянной. Б. Э.

65994. К методике выделения гуминовых кислот при разложении торфа на компоненты. Журавлева М. М., Тр. Моск. торф ин-та, 1955, № 3, 149—158

Исследовалось влияние предварительной обработки трех типичных видов торфа (медиум, пушицевый, древесно-тростниковый) водой и соляной к-той на выход и характер гуминовых к-т (ГК). Исследования показали, что при разложении торфа на компоненты без предварительного гидролиза получаются завышенные выходы ГК, фульвокислот и остатков за счет углеводов торфа. Повышенные выходы остатков, фульвокислот и, в некоторых случаях, ГК получаются также при неполном выделении гидролизуемых в-в по методу Стадникова. При обработке торфа 25%-ной HCl выход ГК уменьшается, так как часть их претерпевает изменения и теряет способность растворяться в щелочи. Выделенные ГК при обработке 25%-ной HCl также претерпевают некоторые изменения. Предварительная обработка торфа HCl и обработка выделенных ГК изменяет их элементарный состав — увеличивается содержание углерода и уменьшается содержание азота и кислорода. На содержании кислых групп обработка HCl почти не сказалась. Б. Э.

65995. Новое в методах очистки газов. Мур (Recent developments in gas purification. Moore D. B., Gas J., 1956, **285**, № 4834, 218—220, 225, Discuss. 225) (англ.)

Приведены краткие данные по усовершенствованию сухого и мокрого методов очистки газов от S-соединений. Описана технологич. схема и показатели работы сероочистки (по немецкому способу) в цилиндрич. башнях, заполняемых гранулированной очистной массой в виде непрерывно движущегося компактного слоя. Диаметр гранул 13 *мм*, длина 19 *мм*; пористость 50—60%. Экстракция S производится тетрахлорэтиленом. На з-де производительностью по газу 60 000 *м*³ в сутки полностью очищается газ, содержащий до 22 *г/м*³ H_2S. П. Б.

65996. Предотвращение нарушений в работе газовой сети из-за отложений нафталина. Примшиц (Über die Verhütung von störenden Naphthalinabscheidungen im Gasrohrnetz. Primschitz Anton), Gas. Wasser, Wärme, 1955, **9**, № 5, 101—107 (нем.)

Характеристика масел, применявшихся ранее для удаления нафталина из газа и вновь предлагаемых. Библ. 41 назв. См. РЖХим, 1956, 59114. Б. Э.

65997. Ускоренный метод определения минеральной углекислоты в сланце. Жукова Н. Н., Веленцей Е. В., Тр Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 3, 116—119

Для определения минер. CO_2 в прибалтийских сланцах помещают в конич. колбу ~1 *г* испытуемой пробы, добавляют 50 *мл* H_2O и 40 *мл* 0,5 н. HCl, после чего осторожно кипятят с обратным холодильником в течение 10—15 мин. После охлаждения и промывки водой холодильника и пробки в колбу добавляют 1—2 капли фенолфталеина и титруют избыточную HCl 0,5 н. щелочью. Процентное содержание $CO_2 = 0{,}022\,(a_n - b_{n_1})100/c$, где *a*—кол-во *мл* HCl, взятое для определения, *b* — кол-во *мл* щелочи, пошедшее на обратное титрование, *n* и n_1— нормальности HCl и щелочи, *c*—навеска сланца. Метод по точности не уступает весовому (ГОСТ 6381-52), а продолжительность анализа сокращается в 3 раза. Метод необходимо проверить в применении к сланцам других месторождений. Б. Т.

65998. Быстрый метод определения содержания влаги в каменных углях сушкой инфракрасными лучами. Подбельский Г. Н., Будрина О. В., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 1, 70—73

Приводятся результаты определений влажности каменных углей Кузнецкого бассейна путем сушки инфракрасными лучами. При анализе неокисленных углей продолжительность определения 1 мин., а максим. расхождение с определением по ГОСТ 6379—52 составляет 0,3%. Анализ окисленных углей занимает 2 мин., его точность $\pm 0,5\%$ и применять его рекомендуется только для внутриоперационного контроля. Н. К.

65999. **Экспресс-метод определения влаги в твердых топливах. Федоровская Н. П., Миессерова Л. В., Бороздина Л. А.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 1, 73—75

Разработана методика экспресс-определения влажности углей, коксов и полукоксов в шкафу из листового алюминия, имеющем форму куба с ребром размером 400 *мм*, снабженном лампами инфракрасного света марки СЗ-1 мощностью по 500 *вт* каждая. Продолжительность анализа 1,5 мин. Н. К.

66000 П. **Способ удаления неорганических примесей, особенно соединений железа, кремния и титана, из материалов с высоким содержанием углерода, таких как кокс или антрацит. Филлипс, Холлингсхед, Матчмор** (Verfahren zum Entfernen von anorganischen Verunreinigungen, insbesondere von Eisen-, Silicium- und Titanverbindungen, aus Stoffen mit hohem Kohlenstoffgehalt, wie Koks oder Anthrazit. Phillips Norman William Frederick, Hollingshead Ethan Allen, Mutchmor James Sumner) [Aluminium Lab Ltd]. Пат. ФРГ 925345, 21.03.55

Измельченный материал (I) с высоким содержанием C (кокс или антрацит) и влажностью $\leqslant 0,5\%$ подают сверху в реактор, футерованный толстым слоем огнеупора, а снизу подают ток Cl_2. Нагревают I, пропуская через него электрич. ток до 1400—1700°, причем т-ра I около стенок реактора $\leqslant 1400°$. При этом процессе примеси в виде хлоридов улетают и зольность I с 10% и более уменьшается до 2%. В. Ш.

66001 П. **Аппаратура для разделения смеси воды и смолы. Печ** (Vorrichtung zur Scheidung eines Gemisches von Wasser und Teer. Petsch Hermann) [Fa. Carl Still.]. Пат. ФРГ 935020, 10.11.55

Предложена конструкция аппарата для разделения теплой смеси воды (в частности, аммиачной воды) и смолы путем осаждения смолы, отличающаяся тем, что нижняя часть аппарата, служащая для сбора и отвода смолы, имеет конусо- или пирамидообразную форму, суженую книзу, и окружена кольцевым проходом, через который протекает отсепарированная теплая вода. В верхней части аппарата, на уровне переливного патрубка для воды, размещен специальный, погруженный в жидкость цилиндр с отводом, по которому удаляются легкие масла, всплывающие на поверхность воды. Н. К.

66002 П. **Способ улавливания из практически нерастворимых в воде газов сопутствующих веществ, в частности, бензола и нафталина. Фер** (Verfahren zum Auswaschen von praktisch wasserunlöslichen Begleitstoffen aus Gasen, insbesondere Benzol und Naphthalin aus Destillationsgasen. Ferh Karl). Пат. ФРГ 923808, 21.02.55

Предлагается способ улавливания из газов практически нерастворимых в воде сопутствующих в-в, в частности бензола и нафталина, с помощью поглотительного масла (ПМ), предпочтительно содержащего только небольшое кол-во нафталина. Способ заключается в том, что применяется ПМ, содержащее галоидированные составные части смолы жидкого или кристаллич. характера, в частности, моно-хлорнафталин, или ПМ, целиком или в значительной части из них состоящее. Кроме того ПМ может быть смешано с пеком или высококипящими фракциями смолы, либо к нему могут добавляться галоидированные высококипящие фракции смолы или галоидированный пек. Поглотительная жидкость может состоять из смеси хлорнафталина с пеком или высококипящими фракциями смолы (предпочтительно галоидированными). Промывка осуществляется при повышенных т-рах, напр. от 30 до 80°. Помимо бензола и нафталина, этот способ позволяет улавливать и другие в-ва, напр., диацетилен и аналогичные продукты, образующиеся при получении искусств. каучука. Б. Э.

66003 П. **Аппаратура для выделения смолы из газов. Холле** (Einrichtung zum Abscheiden von Teer aus teerhaltigen Gasen. Holle Ferdinand) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 927648, 12.05.55

Для выделения смолы из газов сухой перегонки предложено в газопровод вмонтировать одно или несколько сит, желательно нагреваемых электрич. током, чтобы избежать образования на них осадка тяжелой смолы. Газопровод в месте установки сит предлагается выполнить в форме трубы Вентури. При установке нескольких сит их отверстия последовательно уменьшаются. Вокруг сит могут быть установлены форсунки для впрыскивания легкой смолы и очистки ею сит от пыли. Дан эскиз устройства. Н. К.

66004 П. **Метод получения сырого пиридина из продуктов полукоксования бурого угля. Лангош, Штробах** (Verfahren zur Gewinnung von Rohpyridin aus Schwelprodukten der Braunkohle. Langosch Georg, Strobach Rudolf). Пат. ГДР 8632, 20.11.54

1. Предложен метод получения сырого пиридина (П) из продуктов полукоксования бурого угля, особенно из подсмольной воды, по которому П отгоняется с помощью водяного пара, маслянистая часть отделяется и из нее непосредственно или после предварительной обработки р-ром NaOH и (или) фракционной дистилляции; экстракцией разб. H_2SO_4 уд. веса 1,16 выделяются пиридиновые основания в виде пиридинсерной к-ты; последняя подвергается очистке обычным путем и обрабатывается щелочью для выделения П. 2. Метод, аналогичный первому, отличающийся тем, что исходным сырьем служит фенолсодержащее и (или) обесфеноленое легкое масло, получаемое из полукоксовой смолы, которое подвергается предварительной обработке р-ром NaOH. 3. Метод, отличающийся от первого тем, что исходным сырьем является легкое масло, которое выделяется в виде конденсата при отгонке с водяным паром из фенольной фракции буроугольной смолы и в котором конц-ия пиридиновых оснований выше, чем в легком масле, получаемом из буроугольной смолы. 4. Метод, отличающийся от первого, второго и третьего смешением или комбинированной переработкой исходных материалов. 5. Метод, аналогичный первому, третьему и четвертому, но отличающийся тем, что фенольная фракция буроугольной смолы обогащается фенолами $>100\%$ путем добавки фенолсодержащего тяжелого бензина с целью повышения конц-ии пиридиновых оснований в легком масле. Дана схема процесса. Н. К.

66005 П. **Способ очистки сырых фенолов. Каль** (Verfahren zur Reinigung von Rohphenolen. Kahl Leopold). Пат. ГДР 8020, 20.09.54

Предложен способ очистки фенолов, основанный на их свойстве образовывать с водой моногидраты, которые растворяются в органич. р-рителях, в значительно меньшей степени, чем фенолы. Поскольку растворимость гидратированных фенолов носит избирательный характер, бензины, применяемые в процессе в качестве экстракционного р-рителя, не должны содержать ароматич. углеводородов и должны быть, по возможности, алифатич. характера. В таких бзн. (т. кип. 50—100°)

гидратированные фенолы растворимы лишь до 3 %, экстракция гидрата фенола бзн. происходит периодически, путем повторного взбалтывания с последующим отводом бензинового экстракта. Способ может быть осуществлен с непрерывной экстракцией бензином, подающимся противотоком в экстракционной колонне, в верхнюю часть которой поступает гидратированный фенол, а вниз бзн. Пример: сырой фенол, содержащий 2,5% нейтр. масел, гидратируется с ~17% воды и затем пропускается через экстракционную колонну с башенной насадкой. Гидрат фенола вводится в верхнюю часть колонны, в нижнюю часть противотоком подается бзн. Внизу колонны отводятся фенолы, свободные от нейтр. масел. Бензиновый экстракт, отбираемый сверху, регенерируется с помощью перегонки и полученный чистый бзн. вновь направляется в процесс. Из остатка, полученного после перегонки и богатого нейтр. маслами, экстрагируют вначале кислые масла (фенолы) с помощью щелочей и, полученные таким образом, феноляты возвращают в цикл процесса обесфеноливания. И. Ш.

66006 П. Способ и аппаратура для перегонки сланца. Эллиотт (Shale retorting method and apparatus. Elliott Kenneth M.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2723225, 8.11.55

При перегонке измельченного горючего сланца в вертикальной печи, когда сланец движется сверху вниз в зону перегонки (ЗП), а паро-газовые продукты перегонки движутся во встречном направлении из ЗП и проходят в зону холодного сланца — зону конденсации (ЗК) паров масла, предложено между ЗП и ЗК в печь вводить газовый поток со скоростью достаточной, чтобы препятствовать проходу конденсирующихся паров масла в ЗП, но недостаточной, чтобы препятствовать спуску измельченного сланца. Дана схема печи. В. К.

66007 П. Способ производства горючего газа (Procédé pour la production de gaz combustibles) [Heinrich Koppers G m.b.H.]. Франц. пат. 1058696, 4.11.53 [Chem Zbl., 1954, 125, № 46, 10628 (нем.)]

Тонкоизмельченное твердое топливо потоком O_2 и эндотермич. газификационной среды, напр., водяным паром или CO_2, транспортируется через одну или несколько реакционных камер и вводится тангенциально в цилиндрич. камеру, в которой заканчиваются эндотермич. реакции. Н. К.

66008 П. Метод и газогенератор для получения газов с высоким содержанием окиси углерода и малым содержанием метана путем газификации топлив, и применение полученных газов. Данулат (Verfahren und Gaserzeuger zur Erzeugung von kohlenoxydreichen und methanarmen Gasen durch Vergasen von Brennstoffen und Anwendung der erzeugten Gase. Danulat Friedrich) [Mettalgesellschaft Akt.-Ges]. Пат. ФРГ 936766, 22.12.55

Предложен метод получения газов с высоким содержанием CO и низким CH_4 газификацией топлив (Т) с O_2 или O_2-обогащенным воздухом и водяным паром (последний полностью или частично может быть заменен CO_2), при повышенном давлении (от 3 до 50 *ат* и выше), отличающийся тем, что водяной пар и (или) CO_2 вводятся только в таком кол-ве, чтобы обеспечивалось плавление золы Т. Жидкий шлак стекает в зону охлаждения, расположенную в нижней части газогенератора (Г), затвердевает и при этом раздробляется (гранулируется); давление в зоне охлаждения поддерживается равным давлению в зоне газификации. В Г могут вводиться горючие газы, напр. остаточные газы каталитич. гидрирования CO. Поддержанием высоких т-р и добавкой CO_2 к дутью может вырабатываться газ с высоким содержанием CO, напр., с соотношением H_2:CO от 2 : 1 до 1 : 2. Для увеличения содержания H_2 полученный газ предлагается конвертировать, причем до конверсии насыщать его парами воды, используя для этого конденсирующуюся при газоочистке воду. Предложено также Т перед газификацией подвергать швелеванию (напр., в самом Г), причем газы швелевания и газификации очищать раздельно. Отверстия для спуска жидких шлаков из Г в зону охлаждения поддерживаются открытыми путем периодич. отключения или дросселирования дутьевого потока и введения его в зону охлаждения. Уровень воды в охлаждающей системе спускного отверстия и зоны охлаждения с помощью регулятора поддерживается постоянным. Тепло получаемых газов используется для получения пара. К Т при газификации могут добавляться известь, плавиковый шпат, или подобные в-ва. Полученные в Г газы, после их очистки и, если нужно, конверсии предлагается использовать для целей синтеза, особенно для гидрирования CO. По предложенной конструкции, Г снабжен пароводяной рубашкой, устройствами для загрузки Т и вывода шлака, одним или несколькими вводами дутья, одним или несколькими выводами продуктового газа; отличительной его особенностью являются устройства внутри корпуса для охлаждения шлаков. Для охлаждения жидкого шлака предложено, напр., установить охлаждающий змеевик, который целесообразно соединить с пароводяной рубашкой, или водяную ванну, размещенную в зоне охлаждения, в которую стекает жидкий шлак. Между зонами швелевания и газификации (в верхней части Г) предлагается иметь кольцевой проход для отвода части полученного газа в кольцевое пространство между установленной в верхней части Г швельшахтой и корпусом, и вывода этого газа. В нижней части шахты газификации рекомендуется иметь охлаждаемую водой опорную конструкцию, соединенную с пароводяной рубашкой. Для выталкивания шлака из Г в зону охлаждения имеется одна или несколько охлаждаемых водой штанг; штанги герметично введены через Г. Для получения пара из охлаждающей воды установлен паросборник. Н. К.

66009 П. Транспорт твердого топлива при его газификации. Огожалый (Solids pump applied to coal gasification. Ogorzaly Henry J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2704704, 22.03.55

Предложено аппаратурное оформление процесса непрерывной газификации углеродистого материала (М) при повышенных т-рах и давлении паром и кислородом в плотном псевдоожиженном слое. Мелкоизмельченный М вводится в зону газификации (ЗГ) из питательной емкости (Е), находящейся при давлении, близком к атмосферному, с помощью инертной жидкости (Ж) высокой плотности. Слой Ж имеет такую высоту, чтобы преодолеть гидростатич. давление в нижней части ЗГ. Ж с высокой турбулентной скоростью течет вниз по вертикальной трубе, захватывая М, и поступает в среднюю часть промежуточного вертикального бункера (Б). Ж в нижней и верхней секции Б поддерживается в относительно спокойном состоянии. М всплывает в Б на поверхность Ж, причем нижняя часть Б освобождается от М. М удаляется из верхней части Б и транспортируется в нижнюю часть ЗГ, где поддерживается в плотном псевдоожиженном состоянии. Ж после освобождения от М, снизу Б перекачивается насосом наверх для повторного смешения с сырьем. Н. К.

66010 П. Способ газификации пылевидного или мелкоизмельченного топлива во взвешенном состоянии кислородсодержащим газом и водяным паром. Тренкнер (Verfahren zur Vergasen von staubförmigen oder feinkörnigen Brennstoffen in der Schwebe mit sauerstoffhaltigen Vergasungsmitteln und Wasserdampf. Traenckner Kurt) [Ruhrgas A.-G.]. Пат. ФРГ 931063, 1.08.55

В процессе газификации пылевидного или мелко-

измельченного топлива во взвешенном состоянии O_2-содержащим газом (воздух или кислород) и водяным паром в двух зонах: окислительной (ОЗ) и восстановительной (ВЗ), при котором продукты горения из ОЗ, вместе с паром, в качестве нагретой газифицирующей среды, вводятся в ВЗ, а часть образовавшегося здесь продукционного газа возвращается в ОЗ и там сжигается, предложено непрогазифицированную в ВЗ часть топлива вместе с указанным потоком газа вводить в ОЗ для сжигания с O_2-содержащим газом: негорючая часть топлива выводится из ОЗ; свежее топливо вводится в ВЗ. Приведена схема потоков. В. К.

66011 П. Газификация топлив (Gasification of fuels) [Koppers Co. Inc.]. Австрал. пат. 164820, 8.09.55

Способ газификации мелкоизмельченного топлива O_2-содержащим газом в пылевом газогенераторе, отличающийся тем, что поток горячих газов из газогенератора направляется на часть поверхности неподвижного слоя твердого топлива так, чтобы поток не полностью пронизывал этот слой и удалялся из него в направлении той же поверхности, через которую он входил; твердые отходы удаляются из слоя. В. К.

66012 П. Способ и устройство для восстановления газа, содержащего углекислоту. Стальхед, Одберг (Method and a device for the reduction of gas containing carbon dioxide. Stalhed John L., Odberg John A. B.) [Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag]. Канад. пат. 501931, 27.04.54

Предложен способ восстановления газов, содержащих CO_2, заключающийся в образовании вертикального, непрерывно опускающегося слоя (С) частиц углеродистого восстановительного агента (ВА), через который сверху вниз проходит восстанавливаемый газ (ВГ), и нагревании С пропусканием через него в вертикальном направлении электрич. тока до т-ры, не превышающей т-ру спекания золы, содержащейся в ВА. Куполообразная печь для процесса представляет собой вертикальную шахту, имеющую верхнюю и нижнюю части и среднюю часть уменьшенного поперечного сечения, имеющую высоту больше диаметра, в которой расположен указанный С; верхняя часть имеет вводы для ВА и ВГ и суживающуюся конусную часть внизу для того, чтобы крупные частицы ВА направлялись к центру С; нижняя часть имеет вывод восстановленного газа и заканчивается устройством для вывода твердых продуктов горения. Электроды для пропуска электрич. тока через С находятся в верхней и нижней частях шахты, и внутренние концы их расположены по периферии верха и низа С так, чтобы через них не проходил основной поток газа, проходящего через С. Дана схема печи. В. К.

66013 П. Получение активированного угля. Бейкер, Уотс (Preparation of activated carbon. Baker Harold, Watts Rhea N.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2718505, 20.09.55

Способ получения активированного угля, который включает сухую перегонку смеси смолы и кислого гудрона (1—10 вес. ч. кислого гудрона на 1 вес. ч. смолы) для удаления влаги и летучих в-в, коксование остатка при 590—1090° и активацию кокса водяным паром, CO_2 или дымовым газом при 590—980° до получения выхода активированного угля в кол-ве 50—60 вес.% от кокса. Коксование остатка может проводиться в атмосфере инертного газа. По другому варианту патента активацию кокса проводят паром при 760—815°. Н. К.

66014 П. Метод очистки коксовых и аналогичных газов. Энгель (Verfahren zum Reinigen von Kokereigasen u. dgl. Engel Erich) [Harpener Bergbau-A.-G]. Пат. ФРГ 927649, 12.05.55

При очистке коксовых и подобных газов путем их промывки в противотоке поглотительной жидкостью, отгонки из нее уловленных паров и обработки этих паров в сатураторе серной к-той предложено фракционно конденсировать часть этих десорбируемых паров при 65—75° с получением обескисленной аммиачной воды, содержащей NH_3 от 7 до 20%; эту конц. аммиачную воду вместе со сточной водой аммиачного скруббера направляют в качестве поглотительной жидкости на улавливание H_2S, а затем в аммиачную колонну. По варианту патента, только часть сточной жидкости из аммиачного скруббера подается на улавливание H_2S, а остальное ее кол-во непосредственно поступает в аммиачную колонну. Приведена схема процесса. Н. К.

66015 П. Метод выделения смолы и аммиака из газов сухой перегонки. Брейтбах, Шмидт, Шнейдер (Verfahren zur Abscheidung und Gewinnung von Teer und Ammoniak aus Gasen der trockenen Destillation. Breitbach Fritz, Schmidt Josef, Schneider Theodor) [Fa. Carl. Still.]. Пат. ФРГ 936109, 7.12.55

При улавливании и получении смолы и аммиака из газов сухой перегонки твердого топлива, осуществляемом промывкой газов водн. жидкостями (Ж), в условиях, при которых газ в конце процесса имеет общее содержание водяных паров, приблизительно равное содержанию влаги в сыром газе, предложено часть Ж, во избежание накопления в ней связанного аммиака, постоянно выводить из процесса, обрабатывать в горячем состоянии известковым молоком и продувать ее для удаления большей части NH_3 горячим газом. В качестве продувочного газа предложено применять: а) горячий дымовой газ, который затем вместе с летучими продуктами отгонки выпускается в атмосферу или в дымовую трубу; б) часть горячего продуктового газа, который отводится после или перед аммиачной колонной и затем вводится снова в основной поток перед аммиачной колонной. Для приготовления известкового молока из сухой обожженной извести добавляется часть этого горячего р-ра аммонийных солей. По варианту патента, если сырые газы охлаждаются в первой ступени (барильет и оросительный скруббер) циркулирующей водой с целью удаления смолы, а в следующей ступени снова нагреваются для повышения содержания водяных паров, то часть Ж, подлежащая удалению из процесса, отбирается из горячей сточной воды первой ступени. Дается схема процесса. Н. К.

66016 П. Метод улавливания сероводорода и других кислых компонентов из газов сухой перегонки угля или аналогичных газов растворами карбоната-бикарбоната калия. Бённеман (Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff und anderen sauren Verunreinigungen aus Kohlendestillationsgasen od. dgl. mittels Lösungen von Kaliumcarbonat — Bicarbonat. Bönnemann Franz) [Heinrich Koppers. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 929018, 16.06.55

При улавливании H_2S и других кислых компонентов из газов сухой перегонки каменных углей или других подобных газов р-рами карбоната и бикарбоната щел. металла, напр. K_2CO_3 и $KHCO_3$, при повышенном давлении (давлении дальних газопроводов) и последующей отгонке H_2S и CO_2 из р-ра при пониженном давлении и нагревании предложено поглотительную способность р-ра поддерживать путем его отпарки и отделения кристаллизующихся при этом ферроцианидов калия. Для отделения роданидов калия от углекислого калия часть р-ра после отделения ферроцианидов калия обрабатывается CO_2 и после этого концентрируется; выкристаллизовавшийся $KHCO_3$ снова добавляется к рабочему р-ру. Дана схема процесса. Н. К.

66017 П. Улавливание сероводорода, аммиака и цианистого водорода из газов и одновременная перера-

XUM

ботка аммиачной воды с получением сульфата аммония и серы. Сомбати (Entfernung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Cyanwasserstoff aus Gasen und gleichzeitige Aufarbeitung des Ammoniakwassers nebst Gewinnung von Ammoniumsulfat bzw. Schwefel. Szombathy Kálmán, von). Пат. ФРГ 923156, 3.02.55

Предложен метод улавливания H_2S, NH_3 и HCN из газов и одновременной переработки аммиачной воды с получением $(NH_4)_2SO_4$ или S, по которому для промывки газов применяют насыщ. р-р тиосульфата аммония, или смесь р-ров тиосульфата и роданида аммония, содержащий небольшие кол-ва переносчика кислорода, напр., катализаторов, содержащих аммиачные соединения хинонов металлов, в том числе хинонов Mn, Va, Cr, Ce; промывается этим циркулирующим р-ром газ, после его очистки от смолы при т-рах ниже 60°, лучше 25—30°. Процесс регулируется так, чтобы значение pH р-ра составляло от 8 до 9 и общий объем его был постоянным, для чего часть насыщ. р-ра непрерывно выводится из цикла и заменяется аммиачной водой. Выводимую из цикла часть р-ра предлагается обрабатывать воздухом при повышенной т-ре порядка 80° и атмосферном или повышенном давлении; образующаяся при этом элементарная S удаляется из жидкости или путем непрерывной добавки аммиачной воды переводится в тиосульфат с дальнейшим получением сульфата аммония. Предложено также вводимую для промывки с переносчиком кислорода аммиачную воду обрабатывать воздухом до тех пор, пока содержащийся в ней сульфид аммония, полностью будет переведен в тиосульфат аммония. Избыточное по отношению к H_2S и HCN кол-во NH_3 предлагается связывать путем промывки газа серной к-той. Дана схема процесса.
Н. К.

См. также: Сланцы 6'726. Графит 64737. Лигниты 64746. Анализ: газов 65233, 65235, 65368; угля 65357; каменноугольной смолы 65395. Сточные воды 65929

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

66018. Об учете некоторых факторов при выборе топлива. Джонсон (Some factors to consider in the choice of fuel. Johnson Allen J.), Coal-Heat, 1955, **69**, № 1, 17—20 (англ.)

Технико-экономическая оценка нефтяных остатков в качестве топлива показала, что их использование связано с затратами на 30—40% большими, чем применение угля. При выборе нефтяного топлива необходимо изучить его свойства и условия транспортировки.
С. Г.

66019. Влияние современной техники нефтепереработки на качество флотских мазутов. Мартин (The influence of modern refinery technique on marine fuel oil quality. Martin C. W. G.), Trans. Inst. Marine Engrs, 1954, **66**, № 2, 25—43; Petrol. Times, 1953, **57**, № 1471, 1267—1272 (англ.)

Дается критич. анализ вопроса о снижении качества остаточных нефтяных топлив, в частности флотских мазутов, в результате новых процессов нефтепереработки и изменений общих ее схем. Высказывается мысль, что эти факторы и усовершенствования в области контроля произ-ва, наоборот, способствуют повышению качества мазутов. Так, добавка газойля каталитич. крекинга способствует пептизации или стабилизации асфальтенов, содержащихся в мазутах. Автор кратко рассматривает критерии для оценки качества мазутов, значение приемочных испытаний, предусматриваемых технич. нормами на мазуты, и влияние присадок к топливам, вводимых для уменьшения дымности сгорания и образования отложений на поверхностях нагрева, снижения вязкости, улучшения распыливания и т. п.
И. А.

66020. Сернистые соединения в керосиновых фракциях нефтей Среднего Востока. Берч, Каллум, Дин, Денайер (Sulfur compounds in kerosine boiling range of Middle East crudes. Birch S. F., Cullum T. V., Dean R. A., Denyer R. L.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 2, 240—249 (англ.)

Изучались S-соединения, выделенные из иранского керосина обработкой H_2SO_4. Кислотный слой был разбавлен водой, выделившееся масло после нейтр-ции, перегонки в вакууме, новой обработки H_2SO_4, извлечения гексаном, разбавления водой и нейтр-ции содержало 18,9 вес.% S и было свободно от углеводородов. Это масло двукратной разгонкой на колонках в 14 теоретич. тарелок и 100 теоретич. тарелок было разделено на узкие фракции в пределах 130—249° с последующим разделением на фракции при помощи водн. р-ра ацетата Hg. Выделенные S-соединения индентифицировались по физ. свойствам Х-лучами, ИК- и УФ-спектрами. В ряде случаев было применено обессеривание путем гидрирования над скелетным Ni в р-ре C_2H_5OH с последующей идентификацией углеводородов спектроскопич. методами. Во фракциях с т. кип. до 164° наряду с циклич. S соединениями присутствовали алифатич. сульфиды (5—10%), кол-во которых уменьшалось с повышением т-ры кипения фракции. Было установлено присутствие циклич. соединений гомологов тиоциклопентана, тиоциклогексана, гомологов тиофена и бициклич. сульфидов.
Е. П.

66021. Поверхностная активность нефтей и их компонентов. Гуцалюк В. Г., Кусаков М. М., Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 1955, № 8, 122—132 (рез. казах.)

Фактор, определяющий поверхностную активность (ПА) нефтей, изучался на 3 образцах нефтей и выделенных из них к-т, смол и нейтр. масел. Для испытуемых образцов нефтей получены следующие данные (указывается d_4^{20}, n^{20} D, мол. вес, содержание нефтяных к-т в %, содержание смол. в %, содержание нейтр. масел в %, поверхностное натяжение (ПН) в *эрг/см*² при 20° на границе с воздухом, ПН в *эрг/см*² при 20° на границе с водой): № 1—0,8178, 1,4590, 210, 0,29 1,34, 98,37, 26.5. 27,2; №2 — 0,8822, 1,4859, 276, 0,88, 2,78, 96, 34, 31,4, 19,8; №3 — 0,8886, 1,4902, 362, 1,02, 5,94, 93,04, 31,6, 25,1. Установлено, что ПА нефтей и их компонентов различна в различных р-рителях (напр. в неполяр. бензине, мол. вес. 94 и в неполярном лигр., мол., вес 156) и тем меньше, чем больше мол. вес р-рителя. Из отдельных компонентов, выделенных из нефтей, к-ты обладают ПА значительно большей, чем нефти, из которых они выделены (для образца № 3 нейтр. 49,3, при конц-ии 0,1% к-т 24,6 *эрг/см*²).
В. В.

66022. Исследование зависимости поверхностного натяжения нефтей на границе с газовой фазой от давления и температуры. Кусаков М. М., Лубман Н. М., Кошевник А. Ю., Тр. Моск. нефт. ин-та, 1955, № 14, 115—134

Проведены измерения плотности туймазинской и небитдагской нефтей, находящихся в равновесии с насыщающим газом при т-ре 20 и 60° и давлениях насыщения до 250 *кг/см*² и поверхностного натяжения (σ) неполярного масла, туймазинской, термезской и небитдагской нефтей на границе с различными газами при давлениях до 250 *кг/см*² и т-рах до 80°. При насыщении нефти N_2 ее плотность с увеличением давления несколь-

ко возрастает, а при насыщении углеводородными газами — убывает и тем сильнее, чем больше растворим газ в нефти. σ нефти на границе с газом при постоянной т-ре убывает с увеличением давления тем сильнее, чем больше этот газ растворим в нефти, при этом влияние давления на σ сказывается заметнее при более низких т-рах. Для неполярных углеводородных жидкостей σ зависит от их среднего мол. веса, а для высокополярных главным образом от их суммарной полярности. Делается вывод, что влияние капиллярных эффектов на границе раздела нефть-газ на движение нефти и газа в нефтяном пласте уменьшается с повышением пластового давления и температуры. Б. Э.

66023. Исследование зависимости поверхностного натяжения нефтей на границе с водной фазой от давления и температуры. Кусаков М. М., Лубман Н. М., Кошевник А. Ю., Тр. Моск. нефт. ин-та, 1955, № 14, 135—148

Методом измерения размеров лежащей капли определено поверхностное натяжение (σ) туймазинской, термезской и небитдагской нефтей на границе с водн. фазой в условиях насыщения жидких фаз различными газами при 20 и 60° и давл. до 250 *кг/км²*. Исследованные нефти содержат незначительные кол-ва водорастворимых компонентов. В области давлений, не превышающих 50—75 *кг/см²*, для малополярных нефтей σ с повышением давления увеличивается, особенно в присутствии газов, хорошо растворяющихся в нефти. У высокополярных нефтей этого не наблюдается. В области больших давлений, как правило, σ понижается, что связано с влиянием давления на адсорбцию поверхностно активных в-в на границе раздела нефть-вода и наблюдается как у мало,- так и у высокополярных нефтей. Влияние капиллярных эффектов на движение границы раздела нефть-вода в пористой среде в пластовых условиях определяется характером изменения поверхностного натяжения в зависимости от изменения давления. С повышением давления это влияние может как увеличиваться, так и уменьшаться. Б. Э

66024. Исследование ароматических углеводородов сернистых нефтей Второго Баку. Каримов А. К., Тр. Всес. н.-и. геол.-развед. ин-та, 1955, № 82, 165—174

Определялось содержание ароматич. углеводородов (АУ) в трех образцах нефтей Волго-Уральской нефтеносной провинции, существенно различающихся между собой по свойствам и возрасту вмещающих пластов, исследовались характер и цикличность. На основании полученных при этом данных производилось суждение о возрасте нефти. Исследуемые нефти — из девонских отложений месторождения Зольный овраг (№ 1), каменноугольного возраста месторождения Зольный овраг (№ 2) и из отложений нижнепермского возраста месторождения Красноярска Бугурусланского района (№ 3)— разгонялись на 50-градусные фракции, из которых хроматографич. путем выделялись АУ, а затем многократной повторной адсорбцией на силикагеле они очищались от углеводородов других классов. Содержание бензола и его гомологов в фракциях АУ, выкипавших до 150°, определялось методом спектров комбинационного рассеивания. В отдельных фракциях АУ определялись: плотность, показатель преломления, мол. вес и элементарный состав. Для более точной характеристики АУ некоторые из фракций АУ очищались от сернистых соединений окислением их перекисью водорода в присутствии безводн. уксусной к-ты в сульфоны и сульфоксиды с последующим хроматографич. отделением последних. Показано, что содержание простейших представителей АУ в исследованных нефтях в среднем несколько выше, чем в нефтях Грозного; по общему содержанию АУ нефти эти не отличаются от подобных нефтей других нефтеносных провинций; они относятся к метановому или метано-нафтеновому типу нефтей. Степень цикличности АУ трех исследованных нефтей приблизительно одинакова и несколько ниже цикличности АУ тяжелых нефтей Кавказа, что свидетельствует о несколько более глубоком геохимич. превращении их в направлении метанизации, по сравнению с последними. Б. Э

66025. О взаимодействии гидроперекисей, образующихся при автоокислении углеводородов, с антиокислителями. Иванов К. И., Савинова В. К., В сб.: Воп. хим. кинетики, катализа и реакционой способности, М., Изд-во АН СССР, 1955, 250—259

Проведенное исследование по взаимодействию гидроперекисей (I) тетралина и метилциклогексана с параоксидифениламином и сернистыми соединениями (II) различного строения показало, что динонилсульфид и α-фенилэтилмеркаптан энергично реагирует с I. Тиофенол и тионафтол действуют слабее; динонилдисульфид реагирует с I значительно менее активно, чем моносульфид; α-децилтиофен и параоксидифениламин оказались практически инертны по отношению к I тетралина. I метилциклогексана менее энергично взаимодействует с II, чем I тетралина. Способность II разлагать I углеводородов не согласуется с их активностью как антиокислителей нефтяных масел. Опыты проводились в бензольных р-рах I в продолжение 48 час. при т-ре 15° с последующим часовым нагревом при 50°. Б. Э.

66026. Диаграмма упругости паров низкокипящих углеводородов. Майерс (Vapor pressure chart for all types of low boiling hydrocarbons. M y e r g H. S.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 8, 1659—1660 (англ.)

Приведены т-ры кипения низкокипящих углеводородов (парафинов, ароматич. нафтенов, олефинов, диолефинов и ацетиленовых) и диаграммы упругости паров этих углеводородов в интервале т-р от —190° до +370° и давл. от 1,0 *мм* рт. ст. до 50 *кг/см²*. П. Б.

66027. Выделение и идентификация нормальных парафиновых углеводородов из фракций нефтей Саратовского месторождения. Усов Ю. Н., Скворцова Е. В., Науч. ежегодник за 1954 г., Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 564—565

Проводилось выделение с помощью мочевины *н*-парафиновых углеводородов из фракций 150—200° и 200—250° соколовогорской и фракций 150—300° и 300—400° елшанской нефтей. Выделенные парафины подвергались ректификации, в результате которой получены индивидуальные углеводороды от C_9 до C_{17} для елшанской и от C_9 до C_{14} для соколовогорской нефтей. Для извлечения наиболее чистых *н*-парафиновых углеводородов из фракций рекомендуются разбавление их C_6H_6 и миним. избыток мочевины. Б. Э.

66028. Исследование *н*-парафиновых углеводородов фракции 150—200° мирзаанской нефти. Арешидзе Х. И., Бенашвили Е. М. (მირზაანის ნავთობის 150—200° ფრაქციის ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების გამოკვლევა. არეშიძე ქრ., ბენაშვილი ე.), Сообщ. АН Груз. ССР, 1955, **16**, № 10, 785—791 (груз., русс.

С помощью мочевины из фракции 150—200° мирзаанской нефти выделены *н*-парафиновые углеводороды, после фракционировки которых под остаточным давл. 40 *мм* рт. ст. на колонке с 20 теоретич. тарелками отобраны *н*-нонан, *н*-декан и *н*-ундекан. Указанная фракция содержит 9,6% *н*-парафиновых углеводородов, 17,5% изопарафиновых углеводородов. Б. Э.

66029. Получение дизельного топлива и веретенного масла с низкими температурами застывания с помощью мочевины. Хоппе, Франц (Die Herstellung von Dieselrkaftstoff und Spindelöl tiefen Stockpunkts

mit Hilfe von Harnstoff. H o p p e A., F r a n z H.), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 6, 411—413 (нем.; рез. англ., франц.)

Приводится описание схемы и условий работы промышленной установки в Хейде по депарафинизации (Д) дизельных топлив и веретенных масел с помощью мочевины. Д проводится при 40°. В качестве р-рителей применяются: для сырья — хлористый метилен (**I**) и для мочевины — вода. Применение **I**, имеющего т. кип. 41°, позволяет за счет его испарения снимать тепло, выделяемое при образовании комплекса, и благодаря этому поддерживать постоянную т-ру реагирующей смеси (в пределах 35—45°). Кроме того **I**, по сравнению с другими р-рителями, способствует более селективному извлечению *н*-парафинов, в результате чего получается рафинат с более низкой т-рой застывания. При Д веретенного масла указанным методом т-ра застывания его понижается с +14 до —24, а т-ра помутнения с +15 до —21°. Выход рафината составляет 75%. Рассматривается влияние различных факторов на процесс Д мочевиной. Б. Э.

66030. Химизм и техника гудриформинга. Д а р т, О б л а д, Х е й н е м а н (Chemie und Technik des houdriforming. D a r t J. C., O b l a d A. G., H e i n e m a n n H.), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 1, 9—16 (нем.)

Рассмотрены основные р-ции, протекающие в процессе ароматизации низкооктановых бензинов в присутствии стационарного слоя кат-ра —Pt на носителе кислотного характера: 1) дегидрирование циклогексанов в ароматику; 2) изомеризация циклопентанов с последующей дегидрогенизацией; 3) крекинг парафинов; 4) изомеризация парафинов; 5) циклодегидрогенизация парафинов; 6) удаление серы, повышающее приемистость к ТЭС. Приводятся принципиальная схема и условия проведения процесса на американских промышленных установках с целью получения ароматич. углеводородов: из бензиновой фракции с т. кип. 76—96°, содержащей 5% ароматич. углеводородов, при 500°, объемной скорости 3 и давл. 20 *ат*; ароматизированный продукт (выход 90%) содержал 44% бензольно-толуольной фракции; в тех же условиях, но при 33 *ат* из фракции, выкипающей при 116—117°, получен с выходом 93,1% продукт, содержащий 41% ксилолов. При ароматизации восточно-техасских лигроинов с исходным октановым числом 42,5, получены следующие результаты: выход бензина (включая C_5) с октановым числом 80 составляет 90 об.%. Низкооктановые бензины, полученные в результате гидрирования и гидрогенизационного крекинга, можно также успешно реформировать. При гудриформинге бензина, полученного при деструктивной гидрогенизации тяжелого газойля из восточно-техасской нефти при 440° и 240 *ат* давления был получен бензин с октановым числом 86, против 45 у исходного. Н. К.

66031. Расчет материального баланса для процессов с рециркуляцией по данным однопроходного процесса. К а л б е р с о н (Recycle process material balance. C u l b e r s o n O r a n L.), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 8, 127—130 (англ.)

Предложен метод расчета материальных балансов для процессов с рециркуляцией непрореагировавшей части сырья по данным опытного изучения того же процесса без рециркуляции. В основу метода положено допущение об идентичности свойств возвратного и свежего сырья. Приведен вывод основных ур-ний для расчета материального баланса и даны номограммы, упрощающие расчеты. В качестве примера рассмотрен материальный баланс и вычислены выходы для процессов произ-ва монохлорбензола с рециркуляцией непрореагировавшего бензола. И. А.

66032. Каталитический крекинг «Ортофлоу». У и к е м (Orthoflow. W i c k h a m H. P.), Petrol. Engr, 1954, **26**, № 4, C-89, C-91, C-92 (англ.)

Каталитич. процесс «Ортофлоу» относится к разновидности „флюид"; он характеризуется тем, что зоны реакционная и регенерационная расположены непосредственно одна над другой, и катализатор из одной зоны в другую движется по вертикали вверх или вниз. Различают две системы «Ортофлоу»: А и В. В системе А реактор расположен над регенератором. Реактор и регенератор выполнены в виде единого узла, смонтированного на общем фундаменте. Сырье, поступая в регенератор, нагревается горячим катализатором, испаряется и служит переносчиком катализатора, движущегося вверх в реакционную зону. Катализатор по пути из реактора отпаривается и направляется вниз на регенерацию. Скорость движения катализатора регулируется автоматически так, что в реакторе он находится всегда на желаемом уровне. Для обеспечения непрерывной циркуляции катализатора регенератор работает под несколько бо́льшим давлением (на 0,6 *атм*), чем реактор. В системе «Ортофлоу» В регенератор расположен непосредственно над реактором-отпарником. Регенерированный катализатор движется сверху вниз и контактируется с парами сырья. Регенератор работает под более низким давлением, чем реактор. В настоящее время работает 6 установок «Ортофлоу», столько же находится в строительстве. Все работающие установки свободны от эрозии; потери катализатора составляют не более 0,04 *г* на 1 *л* готового продукта, выход которого составляет 50—80%. Производительность установок «Ортофлоу» А по сырью колеблется в пределах от 320 до 1600 *м*³ в сутки. Наибольшая из строящихся установок «Ортофлоу» системы В рассчитана на переработку 4150 *м*³ в сутки сырья, при пропускной способности реактора 7155 *м*³ в сутки. Г. М.

66033. Влияние добавки газа на процесс облагораживания стабильного крекинг-дистиллята на таблетированном алюмосиликатном катализаторе. А р у т ю н о в а О. Л., Тр. Грозненск. нефт. ин-та, 1955, № 17, 110—127

Проводились опыты с целью выяснить влияние добавки пропанпропиленовой фракции (ППФ) термич. крекинга, вводимой вместе с сырьем, на течение процесса облагораживания стабильного крекинг-дистиллята. Изучалось влияние кол-ва газа, вводимого с сырьем в зону р-ции (от 0 до 30%), т-ры (от 300 до 550°), объемной скорости (от 0,25 до 0,75 *л/л/час*), продолжительности опыта (от 10 до 45 мин.) и характера сырья. Опыты проводились как при атмосферном давлении, так и при повышенном (от 25 до 65 *кг/см*²). Исходным сырьем служили два образца стабильного крекинг-дистиллята: d^{20}_4 0,803 и 0,779 н. к. 67° и 60°, к. к. 245° и 257°, иодное число 41 и 64; групповой состав: непредельных 18,1 и 30,7, ароматич. 23,6 и 7,3, нафтенов 6 и 16,6, парафинов 52% и 45,4%. Добавляемая ППФ имела уд. в. 1,54 и содержала 22—25% непредельных. Показано, что при проведении процесса облагораживания крекинг-дистиллата с добавкой 26% ППФ в зону р-ции (в опыте, проведенном при атмосферном давлении при т-ре 500°) выход жидкого катализата увеличился на 5%, октановое число (ОЧ) его на 8 пунктов выше, чем у исходного бензина. При добавке 30% ППФ (под давл. 50 *кг/см*² при 470°) выход жидкого катализата увеличился на 23%, ОЧ его выше, чем у исходного дистиллата на 11,4 пункта. При поднятии т-ры процесса облагораживания выше 500° в опытах при атмосферном давлении и 470° — в опытах при повышенном давлении, влияние добавки ППФ на торможение процессов образования газа и кокса быстро падать. Г. М.

66034. Реформинг.—(T.C. Reforming.—), Petrol. Engr, 1954, **26**, № 4, C-34 — C-35 (англ.)

Описывается процесс «термофор-каталитический реформинг» (ТКР), предназначенный для переработки низкооктановых сортов бензина в бензин с октановым числом 98—100. Процесс ТКР может быть приспособлен и для выработки ароматич. углеводородов. Приведена схема процесса ТКР. Условия ведения процесса: т-ра р-ции 538°; давл. 12,3 *ати*; объемная скорость подачи сырья 0,7 час$^{-1}$; на 1 моль сырья подается 6 молей циркулирующего газа. В установке производительностью 3160 *м*^{3} в сутки катализатор движется через реактор со скоростью 5—50 *т/час*. Катализатор регенерируется при 427—538°. Применяется синтетич. алюмо-хромовый шариковый катализатор, характеризующийся следующими особенностями: он способен повышать октановое число сырья до 100 и более пунктов по исследовательскому методу с 0,7 *мл* ТЭС на 1 *л* бензина; работать при низком парц. давлении H_2; легко регенерироваться; обессеривать сырье. Строятся 2 установки ТКР производительностью 3000 *м*^{3} в сутки. М. Л.

66035. Особенности новой установки по алкилированию с HF. Торнтон (Three unusual features in new HF alkylation unit. Thornton D. P., Jr), Petrol. Process., 1954, **9**, № 10, 1570—1573 (англ.)

Описана схема новой установки каталитич. алкилирования, производительностью 280 *м*^{3} авиаалкилата в сутки, используемого для приготовления высококачественного авиационного бензина. В качестве товарных продуктов выпускаются также пропан и *н*-бутан. Главные особенности установки: 1) сырьем служит смесь олефинов (пропилен, бутилены и амилены) и изобутана (I) с примесью до 21% пропана и бутана, катализатором—HF (II); 2) для контакта (II) с сырьем используется горизонтальный контактор, вместо вертикального, применяющегося в установках прежней конструкции; 3) только товарные продукты освобождаются от II; I отделяется от последних до блока очистки от II и направляется обратно в контактор. Вследствие этого снижается расход II и составляет 1 *кг* на 1400 *л* алкилата. В конструкции установки предусмотрена возможность увеличения производительности. Л. О.

66036. О роли непредельных углеводородов в ароматизации нефти. Тарасенкова Е. М., Тр. Ленингр. инж.-экон. ин-та, 1955, № 9, 123—133.

Для выяснения механизма образования ароматич. углеводородов при пиролизе нефти исследовался пиролиз смесей дивинила с пропиленом, *н*-бутиленом, триметилэтиленом и CO_2. Опыты, проводившиеся при т-ре 500—600° и времени контакта 19—25 сек., показали: 1) при пиролизе смеси дивинил-пропилен при 600° выход толуола (на превращенный дивинил) составлял ~15% и вдвое превышал выход бензола и ксилола; при 650° выход бензола резко увеличивался (до 19%); 2) при пиролизе смеси дивинила с α- и β-бутиленами (α : β=3) при т-ре 500—550° главными продуктами были *о*-ксилол и этилбензол; с повышением т-ры до 600° выход ксилольной фракции снижался с 22,4 до 12,6%, отношение суммы изомеров ксилола к этилбензолу было близко к соотношению α- и β-бутиленов; 3) при пиролизе смеси дивинил-триметилэтилен при т-ре 500—550° главным продуктом был ксилол, с повышением т-ры выход ксилола падал, а выход толуола повышался; 4) при пиролизе смеси дивинил-CO_2 выход ароматич. углеводородов был ниже, чем при пиролизе с олефинами, и главным продуктом р-ции был этилбензол. Результаты исследования в некоторой мере способствуют выяснению механизма ароматизации, исходя из предположительной схемы образования дивинила из этилена; дивинил затем с этиленом дает бензол, а с другими олефинами — гомологи бензола. В. К.

66037. Селективные растворители для ароматических углеводородов. Скиннер (Selective solvents for aromatic hydrocarbons. Skinner Davis A.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 2, 222—229 (англ.)

Свойства β, β'-тиодипропионитрила (I) и β,β'-оксидипропионитрила (II) как селективных р-рителей для экстракции ароматич. углеводородов (АУ) изучены на примере разделения смесей C_6—C_{10} АУ с *н*-гептаном (III) и выделения АУ из соответствующих фракций продуктов платформинга и термич. крекинга. Исследована растворимость бензола, толуола, *о*-, *м*-, *п*-ксилолов, этилбензола и III в I и II, приведены диаграммы состояния для тройных систем I—АУ—III при 25° и установлено влияние воды на избирательность р-рителей. Оба р-рителя значительно превосходят диэтиленгликоль по селективности и выходу экстракта; растворимость АУ в них при низкой т-ре значительно выше. Максим. крит. т-ра растворения в I у *п*-ксилола 126°, при этой р-ре растворимость III в I составляет всего ~2%. II по своим свойствам близок к I. Эксперим. показана высокая стабильность I и II и отсутствие корродирующего действия их на нержавеющую и мягкую стали и Al (в отсутствие воды). Токсич. действие I и II незначительно. В. Щ.

66038. Выделение изобутилена. Бауман, Смит (Separation of isobutylene. Baumann G. P., Smith R.), Oil and Gas J., 1954, **53**, № 21, 71—73 (англ.)

Описание схемы произ-ва выделения изобутилена из бутан-бутиленовой фракции 65 вес.% H_2SO_4 при 38° до снижения конц-ии к-ты до 45 вес.%, после чего из нее регенерируется изобутилен (нагреванием при низком давлении) и к-та упаривается снова до 65 вес.%. Мощность з-да 80 американских тонн 96%-ного изобутилена в сутки. Л. А.

66039. Последовательная экстракция и ее применение к обессериванию дистиллатов девонской нефти. Мусатов К. А., Тр. ин-та нефти АН СССР, 1955, **6**, 185—198

Проводилось обессеривание методом последовательной экстракции (ПЭ) фенолом (Ф), содержащим 6 % воды, фракций туймазинской нефти: 150—200, 200—250°, 250—300°, 300—360°, выше 360°; содержание серы в фракциях соответственно: 0,17; 0,32; 1,16; 1,43; 2,00. ПЭ проводилась в делительных воронках при комнатной т-ре, за исключением фракции выше 360°, которая обрабатывалась с применением термич. высаживания. Для этого смесь фракции с Ф нагревалась до полного взаимного растворения (80—90°), затем р-р охлаждался до комнатной т-ры и из него высаживались составные части, нерастворимые при комнатной т-ре. Ф вводился порциями, так что даже в пределах каждой фракции экстракция производилась ступенчато. ПЭ начинается со II фракции, которая двукратно обрабатывается свежим Ф в кол-ве 40%. III фракция вначале обрабатывается одним приемом отработанным Ф от II фракции, а затем в три приема — свежим, с расходом 110%. IV фракция в два приема обрабатывается отработанным Ф от предыдущей фракции и затем в три приема свежим Ф, с расходом 150%. V фракция —дважды отработанным Ф и трижды свежим в кол-ве 150%. VI фракция — пятикратно отработанным Ф, при этом первые два раза с термич. осаждением, и один раз свежим (30%). Содержание S после ПЭ во II—VI фракциях соответственно составило: 0,08; 0,12; 0,20; 0,25 и 0,70%. При ПЭ из сырой нефти можно получить 67,5% обессеренных дистиллатов прямой перегонки и 32,5% сернистых остатков, не подвергавшихся термич. разложению, при этом обратимый расход Ф на исходную нефть составляет 66,3%. ПЭ экономнее противоточной экстракции по расходу Ф более чем в два раза и по отходам в экстракт — более чем в полтора раза. Б. Э.

66040. Обессеривание бензинов в присутствии антиокислителя. Баррингер (Antioxidant sweetening of gasolines. Barringer C. M.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 1022—1027 (англ.)

Изучался процесс обессеривания бензинов, включая механизм р-ции, в присутствии антиокислителя (N,N′-ди-*втор*-бутил-*n*-фенилендиамина) на искусств. смесях углеводород-меркаптан. В стеклянную реакционную колбу загружали меркаптан и углеводород (0,05 *г* на 100 *мл*), антиокислитель (0,005 *г* на 100 *мл*), 10%-ный водн. р-р NaOH (0,05 *мл* на 100 *мл*) и при т-ре 30° пропускали кислород при тщательном перемешивании смеси в колбе с помощью магнитной мешалки. В пробах, отбираемых из жидкой фазы, определяли потенциометрич. титрованием спирт. р-ром нитрата серебра содержание меркаптана. Показано, что на скорость проводимого в присутствии антиокислителя обессеривания оказывают заметное влияние как реакционная способность взятого углеводорода, так и меркаптана. Более реакционноспособные олефины обессериваются от меркаптанов значительно легче, чем предельные углеводороды. Если для обессеривания метилциклогексана требуется 80 час., для кумола 45, то для циклогексена—20, диизобутилена — 14, октена-1—18 час.; добавка 1% олефина (4-винилциклогексена) к метилциклогексану сократила время обессеривания последнего до 24 час. Из исследованных 4 типов меркаптанов: нормального, *втор*- и *трет*-бутилмеркаптана, а также тиофена, последний удаляется быстрее всех, *н*-бутилмеркаптан — быстрее своих разветвленных изомеров, *н*-гексилмеркаптан — медленнее, чем *н*-бутилмеркаптан (25 и 16 час. соответственно). Показано, что кол-во антиокислителя в процессе обессеривания постепенно уменьшается; повышение конц-ии его с 0,0025 до 0,010 *мл*/100 *мл* сокращает время обессеривания с 18 до 8 час., дальнейшее повышение конц-ии до 0,020 уже не меняет скорости обессеривания. Предложен механизм р-ции обессеривания: антиокислитель, находящийся в присутствии сильного основания в ионной форме, является катализатором для окисления ионов меркаптида перекисными радикалами, образующимися под действием кислорода на углеводороды. Г. М.

66041. Изучение процесса каталитической очистки бензинов термического крекинга на волжских опоках. Грязев Н. Н., Кувшинова Н. И., Науч. ежегодник за 1954 г., Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 568—569

В результате исследования более 100 образцов опок, залегающих по правому берегу р. Волги от г. Вольска до с. Антиповки, установлено, что многие опоки имеют более высокую каталитич. активность при парофазной очистке бензинов, чем зикеевская глина. Изучение контактных превращений олефинов и диолефинов на волжских опоках при т-рах от 200° и выше показало, что непредельные углеводороды претерпевают р-ции полимеризации, деполимеризации, изомеризации и частично перераспределения водорода. Б. Э.

66042. Получение сажи из минеральных масел. Страссер (From hydrocarbons to carbon black. Strasser Dale M.), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 12, 177—182 (англ.)

Обзор различных способов получения сажи. Повышение цен на природные газы вызвало их замену в произ-ве сажи минер. маслами. Минер. масло крекируется при 1370° до углерода и H_2 (с примесью CO_2, Co, H_2O и следов CH_4 и C_2H_2); смесь сажи с газами охлаждается при непосредственном контакте водой до 648°, затем проходит по длинной трубе в вертикальный холодильник, где охлаждается до 287° и проводится последовательно через 4 разделительных аппарата, в которых отделяется 70% сажи. Газы с остатками сажи переводятся в вертикальный холодильник, где охлаждаются до 76,5°, а затем в фильтр, где от них отделяется остаток сажи. Вся отделенная сажа поступает в аппарат для формовки из нее шариков, что может производиться как сухим, так и влажным способом. Приведены схемы установок. Е. П.

66043. Теплоты реакций при разложении нефтяных остатков. Хук (Reaktionswärme bei der Zersetzung von Öl. Huck G.), Brennstoff-Chemie, 1955, **36**, № 3/4, 37—38 (нем.)

Приводится расчет теплот разложения при коксовании нефтяных остатков для получения непредельных газов и ароматич. углеводородов. Даются примеры по практич. использованию полученных значений с целью получения более высоких выходов. Рассматриваются преимущества впрыска нефтяных остатков на горячий кокс с точки зрения использования тепла. Б. Э.

66044. Производство заменителей природного газа. Петтиджон (Coal gas source of the future. Pettyjohn E. S.), Coal Age, 1955, **60**, № 3, 54—57 (англ.)

Сообщается о разработке Чикагским ин-том газовой технологии методов получения заменителей природного газа из газолина, нефти и угля. Для газификации газолина предложен метод «гидрогазификации» под давлением, при котором часть исходного газолина перерабатывается в водород конверсией с водяным паром на Ni-катализаторе с последующей конверсией CO в H_2 и CO_2 и отмывкой CO_2; вторая часть газолина подвергается термич. крекингу с полученным водородом под давл. ~10 *ати* (гидрогазификация). Средние нефтяные фракции (керосин, лигроин) для использования в таком процессе должны предварительно крекироваться в легкие фракции, идущие на процесс гидрогазификации, и тяжелые остатки, используемые как топливо для процесса. Ведутся работы по газификации этим методом тяжелых нефтяных фракций при более высоком давлении. Для газификации угля предложен способ паро-кислородной газификации пылевидного угля во взвешенном состоянии с последующим метанированием синтез-газа. Процесс состоит из следующих операций: подготовка угля, газификация пылевидного угля паром и кислородом под давлением во взвешенном состоянии, перегрев пара теплообменом с синтез-газом, получение энергии для произ-ва O_2 и компрессии газа пропуском синтез-газа через расширительные газовые турбины, изменение соотношения CO : H_2 в синтез-газе частичной конверсией CO, очистка синтез-газа, метанирование синтез-газа на Ni-катализаторе, окончательная очистка, осушка и компримирование газа. Способ испытан на опытной установке производительностью ~15 $м^3$/*час*. Приводятся схемы процессов. В. К.

66045. Получение олефинов из нефти и их переработка. Пуппель (Gewinnung und Verarbeitung von Olefinen aus der Erdölindustrie. Puppel I.), Chemiker-Ztg., 1954, **78**, № 18, 614—617 (нем.)

Дается краткое описание условий переработки пропилена и бутиленов с целью получения: 1) изопропилового спирта с последующим превращением его в ацетон; 2) изопропилбензола с последующим окислением последнего и получением из гидроперекиси изопропилбензола ацетона и фенола; 3) алкилхлорида и синтеза на его основе глицерина; 4) окиси пропилена; 5) полипропиленов; 6) вторичного бутилового спирта с последующим превращением его в метилэтилкетон; 7) бутадиена; 8) продуктов алкилирования; 9) продуктов хлорирования. Начало см. РЖХим, 1956, 55532. Б. Э.

66046. Экстракция битуминозных материалов, применяемых для дорожного строительства. Дейле (Beitrag zur Extraktion bituminöser Straßenbaustoffe. Deile L.), Strassen-und Tiefbau, 1953, **7**, № 12, 468—472 (нем.)

Сравниваются между собою р-рители, применяемые для экстракции битуминозных материалов: CS_2, C_6H_6, толуол и трихлорэтилен. Кроме того, сравниваются результаты экстракции на сокслете, центрифуге, экстракционном аппарате Моля и английском аппарате. Пригодными для работы на всех аппаратах автор считает CS_2 или C_6H_6. Трихлорэтилен может применяться только при работе на экстракционных аппаратах из стекла. Центрифуга, аппарат Моля и английский аппарат пригодны для экстракции битуминозных материалов. Поскольку при работе на всех аппаратах неизбежны потери р-рителя, автор рекомендует ряд мер по предупреждению воздействия паров р-рителя на организм экспериментатора. Б. Э.

66047. Смеси битума с каучуком для изоляции труб. Нейвелд, Хирс (Gummi-Bitumen-Mischungen zur Röhrenisolierung. Nijveld H. A. W., Hirs J. G.) Bitum, Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1954, **5**, № 2, 31—33 (нем.)

Приводятся данные по изменению пенетрации, индекса пенетрации, т-ры размягчения по методу кольца и шара, текучести, сопротивления удару и сопротивления давлению битума, состоящего из 70% продутого битума и 30% наполнителя, при добавлении к нему 1,2 и 3% размолотого каучука от автомобильных шин, и данные по изменению тех же показателей для различных битумных смесей при добавлении к ним 2,5, 5,0, 7,5 и 12% размолотого каучука и 2,5 и 5% порошка латекса. Ситовый состав размолотого каучука следующий: больше 1 *мм* — 4%; 0,42—1,0 *мм* 50%; 0,175—0,42 *мм* 44%; 0,175 *мм* 2%; его хим. состав (в %): 55 каучука (17 синтетич. и 38 естественного); 25 сажи; 9 золы; 8 ацетонного экстракта; 1,5 серы. Получаемые смеси нагревались до 200° и выдерживались при этой т-ре (от 1 до 24 час.) Результаты показывают, что добавление относительно небольших кол-в каучука улучшает основные свойства битума. Дается краткое описание перечисленных показателей качества битума и простого способа оценки качества каучуковой пыли, предназначенной для смешения с битумом. Б. Э.

66048. Первые установки сжиженных газов в Канаде. Ван-Вилинген (First L.-P.G. plants in Canada. Van Wielingen G. A.), Canad. Oil and Gas Inds, 1955, **8**, № 7, 41—46 (англ.)

Описана абсорбционная установка в Ачесоне (Канада), перерабатывающая 170 тыс. *нм*³ нефтяного газа с получением 76 тыс. *л* сжиженного газа в сутки. Поступающий газ подвергается при давл. 2 *ати* очистке от H_2S и CO_2 15%-ным р-ром моноэтаноламина, затем сжимается до 18 *ати* и перерабатывается в тарельчатой абсорбционной колонне; насыщ. абсорбент после выветривания подвергается десорбции острым паром при 8 *ат* и т-ре 240°; десорбированные углеводороды разделяются в депропанизаторе на две фракции C_2H_6+C_3H_8 и C_4H_{10}+ +высшие; после деэтанизации пропановой фракции и разделения бутановой фракции на C_4H_{10} и газолин выпускаются товарные C_3H_8, C_4H_{10} и газолин. Вторая канадская установка аналогична по схеме, перерабатывает 57 тыс. *нм*³ газа и производит 30—38 тыс. *л* сжиженных газов. Н. К.

66049. Азот в природном газе Польши. Вильк (Azot w polskim gazie ziemnym. Wilk Zdzisław), Nafta (Polska), 1956, **12**, № 2, 39—43 (польск.)

В связи с загрязненностью природного газа, добываемого в Польше, азотом и целесообразностью удаления последнего рассмотрены вопросы природы азота в этом газе, влияния азота на величину коэфф. сжимаемости природного газа, методов удаления азота из природного газа, в частности метода охлаждения газа до низких т-р и селективной дистилляции. К. З.

66050. Одоризация природного газа. Бальдассини (Odorizzazione del gas naturale. Baldassini Luciano), Misure e regolaz., 1956, **4**, № 1, 36—37 (итал.)

Краткая статья с приложением схемы по контролю и автоматич. регулированию непрерывного процесса одоризации природного газа. К. З.

66051. Молекулярные сита — новый адсорбционный материал. Уибер (Molecular sieves are new tool for adsorption. Weber George H.), Oil and Gas J., 1954, **53**, № 29, 58—59 (англ.)

Описана методика приготовления, свойства и области применения синтетич. цеолитов — молекулярных сит двух типов, которые состоят из Na, Ca, Si, Al и O и обладают мелкой и однородной структурой пор. Первый тип имеет размер пор ~4Å, обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к H_2O, CO_2, H_2S, NH_3, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_6, CH_3OH, C_2H_5OH и не адсорбирует молекулы с диам. >4Å. Второй тип, имеющий размер пор ~5Å, кроме указанных молекул, адсорбирует C_3H_8, *н*-бутилены и другие нормальные олефины, парафины и спирты, но не адсорбирует разветвленные молекулы с диам.>5Å. Сита обладают: а) высокой адсорбционной способностью по отношению к воде и водяным парам; б) большой преимущественной адсорбцией полярных в-в: спиртов, CO, H_2S и ненасыщ. углеводородов в их смесях с насыщ. углеводородами. Отмечены высокие адсорбционные свойства сит при адсорбции в-в, присутствующих в малых конц-иях: так тип 4Å адсорбирует влаги 19 *г* (100 *г* из газа, имеющего относительную влажность 2%) в 5 раз больше, чем силикагель и активированный Al_2O_3, причем точка росы достигает — 73°. С помощью сит может осуществляться осушка газа при высокой т-ре (100°). Отмечено, что сита могут быть синтезированы таким образом, чтобы преимущественно сорбировать циклич. углеводороды (ароматич. и нафтеновые). Сита выпускаются в виде мелкого порошка и цилиндриков с диам. 3,2 и 1,6 *мм*. Минер. к-ты разрушают сита. Перспективным является применение гранулированных сит в движущемся слое. Н. К.

66052. Получение сажистого углерода методом каталитического разложения метансодержащих природных. газов. Мишель Ф. Е., Тр. Ленингр. инж.-экон. ин-та, 1955, г., № 9, 107—122

С целью получения газовой сажи с высоким выходом проводились опыты по каталитич. разложению метанистого природного газа в лабор. установке пропускной способностью по газу 75—85 *л*/час в присутствии неподвижного слоя Fe-катализаторов в смеси с газовой сажей. Лучшие результаты были получены при применении природных гематитовых руд с малым содержанием SiO_2, S и P. При т-ре процесса 820—840° выход сажи составлял 60% от углерода исходного газа. Образующаяся сажа оседала в реакционном объеме и выгружалась из него вместе с катализатором после окончания опыта (содержание Fe в саже составляло 15—40%). Испытывались различные способы очистки полученной сажи от Fe; лучшие результаты были получены при окислительной обработке полученного продукта воздухом при т-ре 400—430° с последующей обработкой 10—15% к-той, при этом содержание Fe снижалось до 0,7%. Полученные образцы сажи с зольностью 1—12% испытывались в резиновых смесях (цифровой материал испытаний не приводится). В. К.

66053. Учет влияния атмосферных условий на процесс производства печной газовой сажи. Теснер П. А., Снегирева Т. Д., Газовая пром-сть, 1956, № 2, 33—37

На основе термодинамич. анализа процесса произ-ва печной газовой сажи показано, что при постоянном выходе сажи т-ра продуктов горения зависит от т-ры и влажности природного газа и воздуха, поступающих в печь. При принятой в настоящее время системе регулирова-

ния процесса, обеспечивающей сохранение постоянной т-ры продуктов р-ции путем изменения расхода воздуха, повышение т-ры природного газа и воздуха приводит к повышению, а повышение влажности—к снижению выхода сажи. Даны расчетные ур-ния для определения т-ры продуктов р-ции, которую необходимо поддерживать при различных условиях т-ры и влажности природного газа и воздуха для обеспечения постоянного выхода сажи; приведены примеры расчета. М. П.

66054. Установка крекинг-конверсии метана в Бельгии. Дорзе (L'usine de cracking-reforming de Mont-Ste-Aldegonde. Dorzee P.), Rev. Soc. roy. belge ingénieurs et industriels, 1954, № 11, 440—443 (франц.)

Описано предприятие, осуществляющее крекинг-конверсию CH_4 рудничного газа с целью получения городского газа. Х. Ф.

66055. Разделение углеводородов путем экстракционной кристаллизации с мочевиной. Нементовский (Zagadnienie rozdziału węglowodorów drogą krystalizacji ekstrakcyjnej z mocznikiem. Niementowski Stefan), Nafta (Polska), 1956, **12**, № 5, 132—135 (польск.)

Отмечается актуальность для польской нефтяной пром-сти нового метода выделения парафиновых углеводородов из нефтяных фракций путем экстракционной кристаллизации с мочевиной и излагаются физ.-хим. основы этого метода. К. З.

66056. Образование углерода в пламени предварительно смешанных газов. Стрит, Томас (Carbon formation in pre-mixed flames. Street J. C., Thomas A.), Fuel, 1956, **34**, № 1, 4—36 (англ.)

Исследован процесс образования углерода (С) в пламени предварительно смешанных газов в зависимости от ряда факторов. Определялось критич. отношение воздух/горючее, при котором прекращалось образование С, фиксируемое по исчезновению желтой окраски пламени. Для большого числа горючих соединений была измерена критич. конц-ия (КК) воздуха, необходимая для подавления образования С в пламени. Горючие с низкой упругостью паров сжигались в виде туманов. Также исследовано влияние конц-ии O_2 в воздухе, предварительного подогрева смеси газов с воздухом и добавки небольших кол-в различных соединений к горючим смесям. Сконструирована установка, состоящая из смесителя, горелки типа Бунзена с водн. охлаждением в верхней части, и системы газоулавливания. Показано, что для каждого горючего существует КК воздуха, при которой образование С при горении смеси с воздухом полностью подавляется, обычно увеличивающаяся с увеличением мол. веса горючего. КК воздуха, выраженная как отношение воздух/горючее увеличивается в следующем порядке: альдегиды, кетоны, эфиры, спирты, ацетилен, легкие ароматич. соединения, олефины, изопарафины, парафины, более тяжелые моноциклич. ароматич. соединения, производные нафталина. В группе алифатич. соединений различие между горючими различного типа уменьшается с увеличением мол. веса. Предварительный подогрев смеси воздуха с горючим слегка уменьшает критич. отношение воздух/горючее, при котором происходит подавление образования С; разбавление смеси азотом способствует образованию С, обогащение смеси кислородом — подавляет образование С. Добавление различных в-в в кол-ве более 10 вес.% в некоторых случаях оказывало определенное влияние, а в случае с метилэтилкетоном установлена линейная зависимость КК воздуха от кол-ва добавки. Галоидные производные, сернистая к-та и серный ангидрид увеличивают, а перекись азота, окись углерода, тетраэтилсвинец, метиловый спирт, метилэтилкетон и амилнитрат уменьшают кол-во воздуха, необходимое для предотвращения образования С; SO_2, CO_2 и H_2O не оказывают влияния; SO_2, по-видимому, уменьшает кол-во С, образующегося в пламени богатых смесей. Полученные результаты находятся в соответствии с теорией, по которой механизм образования С в пламени смеси горючего с воздухом тот же, что и в диффузионном пламени, однако O_2, соединяясь с атомами С, препятствует этим атомам принимать участие в процессе. И. Р.

66057. Пропановая очистка. Брайен (Propane fractionator on stream at Wellsville, New York. Brien E. B.), Petrol. Engr., 1953, **25**, № 11, С12—С16 (англ.)

Описана установка одной из американских фирм по очистке цилиндрового масла от смол с помощью пропана, производительностью 110 000 *л* в сутки. Н. К.

66058. Определение следов кислорода в газовых смесях. Петер (Über die Bestimmung von Sauerstoffspuren in Gasgemischen. Peter Max), Monatsbull. Schweiz. Verein. Gas-und Wasserfachmännern, 1956, **36**, № 1, 1—11 (нем.)

На основании литературного обзора существующих методов определения кислорода (O_2) в газовых смесях (городской газ), включающего около 50 работ, автор останавливается на колориметрич. методе для определения следов O_2, причем последний абсорбировался медной стружкой, смачиваемой аммиачным р-ром хлористого аммония (медноаммиачное штапельное волокно). На основании колориметрич. измерений растворившейся меди, проведенных в фотоэлектрич. колориметре, определялось содержание O_2 в газе. Опыты, проведенные в аппаратуре, имеющей резиновые соединения, показали зависимость измеренной конц-ции O_2 в газе от скорости его пропускания через медные стружки. Даже при относительно небольшой скорости пропускания газа абсорбция O_2 не протекает количественно. Попытки активирования медной стружки хим. путем или окислением при 500° и последующим восстановлением водородом к успеху не привели. Кроме этого, отмечалась диффузия O_2 воздуха через соединительные каучуковые трубки, что приводило к получению завышенных результатов. В случае применения трубки, изготовленной из бутилового каучука, диффузия O_2 в течение 96 час. не наблюдалась. Опыты, проведенные в аппаратуре, целиком изготовленной из стекла, показали пригодность ее для определения следов O_2 в случае, если скорость газового потока достаточно велика для колич. абсорбции. Б. Э.

66059. Измерение температуры и высоты уровня нефтепродуктов при хранении. Берглунд (Oil storage measuring temperatures and lewels. Berglund John H.), Petrol. Engr., 1954, **26**, № 11, Е-12—Е-18 (англ.)

Приводится описание механич., пневматич. и электрич. приборов для определения уровня нефтепродуктов в резервуарах и термометров для измерения т-ры нефтепродукта. А. Ч.

66060. Германский стандарт DIN 51771. Проект. Испытание нефтяных углеводородов. Определение общего содержания серы ламповым способом по Сандлару (Prüfung von Mineralölkohlenwasserstoffen. Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes mit der Schwefellampe nach Sandlar. Norm-Entwurf, April 1955, DIN 51771), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 3, 178—180 (нем.)

Метод предназначен для определения общего содержания S в газообразных и жидких углеводородах и заключается в сжигании навески продукта в атмосфере кислорода с последующим улавливанием окислов S и перевода их в H_2SO_4 (I) с помощью H_2O. I определяется объемным или весовым методами. Все виды топлив, за исключением содержащих большое кол-во ароматич. углеводородов (II), сжигаются без разбавления. По-

XUM

следние, а также бензины с низкой т-рой вспышки разбавляются абсолютным этиловым спиртом (III) в соотношении 1:1. II и дизельные топлива разбавляются III в соотношении 3 : 7. Масла целесообразно разбавлять амиловым спиртом или бензином, не содержащим S. Соотношение при разбавлении зависит от вязкости исходного продукта. Б. Э.

66061. Определение фурфурола в нефтепродуктах. Милнер, Лидерман (Determination of furfural in petroleum stocks. Milner O. I., Liederman David), Analyt. Chem., 1955, **27, № 11,** 1822—1823 (англ.)

Для определения следов фурфурола (до 0,0001%) в маслах селективной очистки разработан колориметрич. метод, основанный на образовании окрашенного в красный цвет соединения фурфурола с анилином (основание Шиффа) в р-ре лед. уксусной к-ты — бензола. Метод пригоден и для окрашенных растворов. Е. П.

66062. Современные вопросы применения моторного бензина и топочного мазута. Андо (ガソリンと重油とに關する最近の問題. 安東新午), , 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1954, **33,** № 332, 636—643 (япон.; рез. англ.)

Рассматривается явление преждевременного воспламенения в бензиновых двигателях, вызываемое применением высокооктановых бензинов, богатых ароматич. углеводородами и имеющих повышенное содержание тетраэтилсвинца, и меры предотвращения этого явления. Отмечается, что для повышения чувствительности бензина к ТЭС необходимо обессеривать его; эта задача может быть решена с помощью разработанного недавно процесса гидрообессеривания (приводятся данные лабор. исследований). Важными проблемами для исследований в области топочных мазутов являются их стабильность при смешении и агрессивность ванадия в золе топлива к материалам топки; эти вопросы рассматриваются по литературным данным, а также по результатам исследований автора. З. С.

66063. Некоторые проблемы дизельного топлива. Такахаси (ジーゼル機關の燃料について. 高橋勳), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1954, **33,** № 332, 649—656 (япон.; рез. англ.)

Производство высокосортных бензинов и смазочных масел приводит к снижению качества дизельных топлив. Рассматривается влияние на работу двигателя низкосортного дизельного топлива с точки зрения качества его, характеризуемого уд. весом, вязкостью, содержанием серы, кокса, влаги и зольностью. В числе способов борьбы с неполадками, вызываемыми применением низкокачественных топлив, описываются подогрев топлива, установка очистителя, применение катализатора, улучшающего сгорание, и соответствующий выбор смазочного масла. Обращается внимание на газовый дизель, применяющий природный газ. З. С.

66064. Вычисление констант уравнения состояния Бенедикта—Вебба—Рубина для *н*-парафинов, 1-бутена, и 2,2-диметилпропана. Канджар, Смит Вольянитис, Галуццо, Кабаркос (Correlation of constants in the Benedict — Webb—Rubin equation of state *n*-paraffins, 1-butene, and 2,2-dimethylpropane. Canjar L. N., Smith R. F., Elias Volianitis, Galluzzo J. F., Cabarcos Manuel), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 5, 1028—1031 (англ.)

Проведено сравнение опытных и расчетных по ур-нию Бенедикта — Вебба — Рубина равновесных кривых для *н*-бутана, *н*-пентана, *н*-гептана и *n*-гексана, 1-бутена, 2,2-диметилпропана, *н*-декана. Вычисление констант ур-ния производилось по ф-лам в зависимости от критич. т-ры углеводородов T_c: $A_o = 0{,}0487\, T_c - 13{,}01$; $B_o = (4{,}337 \times 10^{-4})\, T_c - 0{,}0951$; $\log C_o = 0{,}005497\, T_c + 3{,}728$; $\log \alpha = 0{,}004691\, T_c - 5{,}030$; $\log \nu = 0{,}003303\, T_c - 2{,}900$; $\log a / N_c = 0{,}004141\, T_c - 1{,}941$; $\log b = 0{,}005187\, T_c - 3{,}498$; $\log c = 0{,}007521\, T_C + 2{,}373$; $R = 0{,}0820544$; здесь N_C — число атомов C в молекуле. Среднее расхождение расчета и опыта не превышает 0,78%. Методика построения равновесных кривых $P - V - T$ включает следующие этапы: 1) приближенно устанавливают критич. т-ру T_C; 2) вычисляют константы ур-ния; 3) вычисляют давление как функцию плотности; 4) если наклон изотермы в точке перегиба равен нулю, величина T_C в первой ступени расчета выбрана правильно; если наклон не равен нулю, необходимо задаться новым значением T_C и повторить расчет. Н. К.

66065. О сравнительной активности технических катализаторов парофазной гидрогенизации топлива. Лозовой А. В., Воль-Эпштейн А. Б., Сенявин С. А., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, 6, 16—34

Исследовалась относительная активность технич. катализаторов гидрирования: WS_2, $WS_2 + NiS + Al_2O_3$, WS_2 + алюмосиликаты. Активность катализаторов исследовалась по гидрированию крекинг-керосина, нафталина в тетралин, тетралина в декалин и восстановлению фенола в бензол на непрерывно-действующей установке с объемом реактора 200 *см*³ при т-ре 350°, давл. 50—200 *атм* и глубине превращения 40—50%. Определение глубины гидрирования проводилось при гидрировании крекинг-керосина по изменению иодного числа, нафталина— по изменению показателя преломления, тетралина — сульфированием продуктов р-ции фосфорным ангидридом и серной к-той, восстановления фенола с учетом образовавшейся воды по Дину и Старку. Показано, что относительная активность катализаторов $WS_2 + NiS + Al_2O_3 > WS_2 > WS_2$ + алюмосиликаты; по р-ции гидрирования олефинов (крекинг-керосина) все 3 испытанных катализатора имеют практически одинаковую активность, катализаторы $WS_2 + NiS + Al_2O_3$ и WS_2 различаются по гидрирующей активности между собой меньше, чем с катализатором WS_2 + алюмосиликаты. Показано также, что скорость р-ции гидрирования олефинов при 350° практически не изменяется при повышении давл. от 50 до 110 *атм*. В. К.

66066. Производство кумола и тетрамера. Джонс (Cumene and tetramer production. Jones E. K.), Petrol. Refiner, 1954, **33,** № 12, 186—187 (англ.)

Краткое описание одновременного произ-ва кумола и тетрамера пропилена на модифицированной нефтехимич. полимеризационной установке в США. В. Щ.

66067. О значении изменения числа молей при сгорании в теории, конструкции и эксплуатации двигателей внутреннего сгорания, котлов, печей и газогенераторов. Архангельский И. В., Записки Воронежского с. х. ин-та, 1954, 25, № 1, 157—174

Рассчитаны хим. коэфф. молекулярного изменения μ_0 для различных видов топлива по известной ф-ле $\mu_0 = (H/4 + O/32)/\alpha L_0$, где H и O — доли водорода и кислорода, заключающиеся в 1 *кг* топлива, αL_0 — действительное кол-во молей воздуха. Показано, что величина μ_0 колеблется в широких пределах — от 0,666 для CO и H_2 при сжигании в O_2 до 1,179 для клетчатки. На действительный коэфф. молекулярного изменения $\mu = [R_2(1+\gamma)G + 1] / R_1(1+\gamma)G$ (где R_1 — характеристич. постоянная горючей смеси, R_2 — характеристич. постоянная продуктов сгорания, γ — остаточный коэфф., равный весовому отношению остаточных газов к свежему заряду, G — вес воздуха) сильнее всего влияет отношение характеристич. постоянных R_2/R_1, т. е. природа в-ва, а также вес воздуха, участвующего в сгорании G_1, и отчасти наличие остаточных газов. Величина μ оказывает существенное влияние на т-ру конца сгорания, а следовательно, на

XUM

теплоотдачу в стенки, температурные изменения и проч. Большие значения μ ($\mu > 1$) способствуют уменьшению жаропроизводительности топлива, а малые ($\mu < 1$) — ее увеличению. Пользование величиной μ упрощает и уточняет построение температурных диаграмм двигателей внутреннего сгорания. Показано, что изменение числа молей при сгорании не оказывает прямого влияния на мощность двигателей внутреннего сгорания, но существенно влияет на конструирование и на условия эксплуатации двигателей внутреннего сгорания, котлов, печей и газогенераторов. Н. К.

66068. Присадки к смазочным маслам. Керфи (Additives in lubricating oils. Curphey E. C.), Scient. Lubricat., 1955, **7**, № 7, 24—27, 29 (англ.)

Обзор присадок, применяемых для улучшения качества смазочных масел, и рассмотрение механизма действия этих присадок. Библ. 20 назв. Е. П.

66069. Присадки к топливам и маслам. Ларсон (Additives for fuels and lubricants. Larson C. M.), Petrol. Engr., 1955, **27**, № 3, C44, C46, C48—C50, C52, C53 (англ.)

Обзор присадок к моторным топливам и маслам, применяемых в США, с указанием размеров их годового потребления. Приведены, также аналогичные данные относительно консистентных смазок, индустриальных и моторных смазочных масел. Е. П.

66070. Значение исследований вязкости жидких смазочных материалов при высоких давлениях. Сарджент (Significance of viscosity studies of fluid lubricants at high pressures. Sargent L. B., Jr), Lubricat. Engng, 1955, **11**, № 4, 249—254 (англ.)

Обзор работ по изучению влияния высоких давлений на вязкость минер., жирных и синтетич. смазочных масел. В случае точной работы при высоких давлениях линейное логарифмич. отношение относительных вязкостей неприменимо и необходимы непосредственные эксперим. определения. Библ. 18 назв. Е. П.

66071. Научные основы современной химии смазочных материалов. Цорн (Einige wissenschaftliche Grundlagen der modernen Schmierstoffchemie. Zorn Hermann), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 6, 414—419 (нем.)

Рассматривается связь между строением углеводородов и их вязкостно-температурными свойствами (ВТС). Приводятся значения вязкости некоторых изопарафиновых углеводородов при разных т-рах (—20°, —10°, 0°, +20°, +38°, +50° и +99°), плотности, т-р плавления и воспламенения, а также вязкости 61 различных сложных эфиров при разных температурах (+20°, +38°, +50° и +99°). Для последних обсуждается влияние основности к-т и атомности спиртов, а также степени замещения к-т на ВТС и т-ру плавления. Б. Э.

66072. Актуальные проблемы моторных масел. Бруннер (Aktuelle probleme bei Verbrennungsmotorenölen. Brunner M., Chimia, 1955, **9**, № 1, 1—7 (нем.)

Характеризуется назначение и применение масла в двигателе и рассматриваются вопросы, связанные с улучшением качества масел с помощью различных присадок с использованием синтетич. масел. Б. Э.

66073. Фотометрическая оценка моющих свойств смазочных масел. Фост (Photometric evaluation of detergency of lubricating oils. Faust J.), Lubricat. Engng, 1954, **10**, № 6, 345—349 (англ.)

Предложен лабор. метод оценки моющих свойств смазочных масел. В образец масла, разб. керосином, вводят сажу, смесь центрифугируют при стандартных условиях и после декантации с осадка, в образце фотометрически, по кол-ву поглощенного света, определяют кол-во сажи, оставшейся в виде суспензии; время определения 90 мин. Для получаемых данных введен термин «показатель моющего эффекта». Метод применим для оценки моющих свойств масел и активности моющих присадок; результаты совпадают с результатами моторных испытаний. В. Ш.

66074. Консистентные смазки. Кармайкл (Lubricating greases, carmichael E. S.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1954, **31**, № 11, 593—597 (англ.)

Дан обзор основных типов консистентных смазок и применяемых для их получения жиров, жирных к-т и мыл. Рассмотрены факторы, влияющие на структуру и качество консистентных смазок. Библ. 4 назв. М. Л.

66075. Эффект сдвига в литиевых смазках и их мыльной фазе. Реншоу (Effects of shear on lithium greases and their soap phase. Renshaw Theodore A.), Industr. and Engng. Chem., 1955, **47**, № 4, 834—838 (англ.)

Исследованиями с помощью электронного микроскопа показаны некоторые необычные результаты, противоречащие принятым взглядам на структуру смазок и их реологию; подчеркнуто значение силы притяжения между соседними волокнами, как первичного фактора, определяющего специфич. свойства смазок. Приведены ряд микрофотографий волокон гидроокиси Li-стеарата и Li-стеарата смазок AML, иллюстрирующие различные механизмы сдвига. Л. А.

66076. Основы применения водно-графитной смазки. Штефан (Grundlagen und Verwendungsmöglichkeiten der WG-Schmierung. Stephan Carl), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 21, 617—618 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приводятся основные сведения по водно-графитной смазке. Опыты по ее применению на паровой машине мощностью в 40 *л. с.* дали положительные результаты. Приведены данные по выбору поршневых машин для дальнейших опытов. Б. Э.

66077. Исследование процесса регенерации некоторых минеральных масел с помощью местных опок. Грязев Н. Н., Раховская М. С., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 570—571

Излагаются результаты работ по контактной очистке и перколяционному фильтрованию турбинных, трансформаторных и дизельных масел местными опоками. Все испытанные образцы опок превосходят по своей активности гумбрин, а некоторые из них не уступают зикеевской глине. Активация опок парами NH_3 и его водн. р-ра позволяет значительно снизить расход опоки при регенерации масел (до 2% для трансформаторного и 5% для турбинного масел). Изучались структура местных опок и последовательность адсорбции из масел продуктов его старения. Б. Э.

66078. Вспенивание смазочных масел для тяжелых условий работы. Пью, Техвинский (Foaming of a heavy-duty lubricating oil. Pugh W. M., Tichvinsky L. M.), Lubricat. Engng, 1955, **11**, № 1, 29—34 (англ.)

Испытание на вспенивание масел, предназначенных для тяжелых условий работы, проводимое по спец. методу, улучшено путем предварительной аэрации образца при определенной т-ре. Этот метод чувствителен к температурным колебаниям, скорости потока воздуха и характеру испытуемого масла. Даются схема аппаратуры для барботажа и описание методики на пенообразование. Библ. 26 назв. А. Ч.

66079. Определение содержания минеральных масел в воде методом уравнивания интенсивности флуоресценции растворов. Юдилевич М. М., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 6, 683—685

Описывается прибор для определения содержания нефтяных и каменноугольных масел в воде с целью контроля водоподготовки паровых котлов. Прибор основан на сравнении флуоресценции р-ра, извлеченного

XUM

из воды масла в бензине или бензоле, с эталонным флуоресцирующим р-ром при освещении их ртутно-кварцевой лампой. Относительная ошибка определения 2—7%. Н. К.

66080. Вязкость некоторых консистентных смазок при низких температурах. Стрелков И. И., Сидоров П. А., Панова А. Н., Диброва З. А., Тр. Харьковск. политехнич. ин-та, 1954, **4**, 83—91

Приводятся результаты определения вязкости консистентных смазок методом падающего шарика при т-рах 0—50° и методом продавливания шарика под нагрузкой при т-рах от 0 до минус 50°. Б. Э.

66081. Эксплуатационная оценка изоляционных масел. Саломон (L'apperéciation des huiles isolantes en service. Salomon T.), Bull. Soc., franç. electriciens, 1954, № 46, 570—600 (франц.)

Для оценки поведения изоляционных масел в эксплуатации применен метод искусств. старения Вейса и Саломона, включающий нагревание при 115° и доступе воздуха с катализатором — Cu-спиралью, с последующим определением кол-ва осадков в зависимости от времени нагревания. Проведено исследование большого числа различных образцов масел. Применение этого метода периодически (через большие промежутки времени) для масел, находящихся в работе, даст возможность на основании полученных кривых делать выводы о скорости и характере дальнейших изменений масла. Приведено описание примененного метода. Е. П.

66082. Лабораторная машина для сравнительной оценки масел по коэффициенту трения скольжения. Накашидзе Б. М., Листов В. А. В сб.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1955, 122—140

Приводится описание устройства новой лабор. машины трения для испытания масел, построенной по схеме «весы трения», и методика работы на ней. Результаты испытаний медицинского вазелинового масла и машинного масла СУ без присадок и с присадками ЦИАТИМ-339 и АзНИИ-4 на этой машине показали, что она позволяет производить испытания масел для оценки их по коэфф. трения в широком интервале давлений на смазочную пленку, в частности в области граничной смазки, и оценивать в этих условиях эффект действия присадок, предназначенных для улучшения смазывающего действия масел. Б. Э.

66083 П. Способ деэмульсации нефтей. Хьюз, Фишер (Process for breaking petroleum water-in-oil emulsions. Hughes William B., Fisher Everett B.) [Citics Service Oil Co.]. Канад. пат. 507745, 30.11.54

Предлагается деэмульгатор для разрушения эмульсий типа вода в масле. Деэмульгатор получают смешением 1 моля альдегида или кетона, напр. энантовый альдегид, формальдегид или бензальдегид, с 2 молями амина, такого как нетретичные алкиламины (октиламин), аминоспирты и гетероциклич. амины. Смесь подогревают при достаточно высокой т-ре и в течение времени, достаточного для того, чтобы произошла р-ция между альдегидом или кетоном и амином, в результате которой получается вода и бескислородный продукт р-ции. Воду отделяют от продукта р-ции, и последний нейтрализуют пропилнафталинсульфокислотой. Образующийся деэмульгатор в последующем используется для разделения водн. и масляной фаз. А. Ч.

66084 П. Приготовление катализаторов, содержащих Al_2O_3 (Method of making alumina-containing catalysts) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 708168, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 12, ii 718 (англ.)]

Приготовление катализаторов конверсии углеводородов (напр., крекинга лигроина) гидролизом алкоголята Al, полученного из Al и водорастворимого спирта (C_2H_5OH, *н*-C_3H_7OH, или *изо*-C_3H_7OH) водн. (гидрозоль SiO_2) р-ром пропитывающего соединения $(NH_2)_2 \cdot Mo_2O_7$, $(NH_2)_2 \cdot Cr_2O_7$, NH_2VO_3, $(NH_4)_6 \cdot WO_4$ или H_3BO_3. Методика приготовления следующая: 216 *г* Al р-ряют в 4 *л* безводн. изопропилового спирта в присутствии 0,25 *г* J_2 в течение 2час. и затем добавляют р-р 180 *г* H_3BO_3 в 8 *л*. Отгоняют регенерированный спирт, остаток сушат при ~120°. Полученный твердый гель, содержащий ~20% B_2O_3, после активации используют как катализатор, напр., для реформинга тяжелого бензина. Ю. Г.

66085 П. Регенерация катализатора. Баркер (Catalyst regeneration. Barker John W.) [Houdry Process Corp.]. Канад. пат. 508155, 14.12.54

Описан процесс регенерации закоксованного катализатора крекинга углеводородов, состоящий в том, что углеродистые отложения выжигают, пропуская катализатор через регенератор сверху вниз, состоящий из нескольких самостоятельно контролируемых зон выжига (ЗВ), имеющих охлаждающую поверхность. Кислородсодержащий газ (Г) поступает противотоком потоку катализатора в каждую ЗВ отдельно. Отсутствие разности давлений Г у границ ЗВ предотвращает проскок Г. Дана схема аппарата и узлов. Ю. Г.

66086 П. Экстракция растворителями. Франсис (Solvent extraction. Francis Alfred W.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2698276, 28.12.54

Предлагается процесс разделения углеводородной смеси, в состав которой входит смесь углеводородов от газойлевых до масляных фракций, на фракции, из которых, по крайней мере, одна имеет более высокий индекс вязкости, чем исходная смесь. Процесс заключается в контактировании смеси с жидкой CO_2 и р-рителем под давлением, достаточным для поддержания фазы, богатой CO_2 в жидком состоянии. Применяют следующие р-рители: фурфурол, триацетин, этилмалеинат, β-хлорэтилацетат, ацетонитрил, этанол, метанол, метилформиат, диметилформамид, β-метоксиэтанол, хлорацетон, этилсульфат, нитроэтан и SO_2; они не смешиваются с углеводородами при добавлении жидкой CO_2. Соотношение между CO_2 и р-рителем, при котором образуются рафинатная и экстрактная фазы, колеблется от 2 : 1 до 1 : 2 (вес). Давление используется для лучшего разделения рафинатной и экстрактной фаз. После удаления CO_2 и р-рителя из рафинатной фазы получают углеводородную фракцию с более высоким индексом вязкости, чем исходная углеводородная смесь. А. Ч.

66087 П. Выделение нафтенов из смеси насыщенных углеводородов с помощью водного метилового спирта. Уидман (Separation of naphthenes from a saturated hydrocarbon mixture with the use of methyl alcohol and water. Weedman John A.), [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2695322, 23.11.54

Метод выделения нафтенов из смеси насыщ. углеводородов, состоящей в основном из нафтенов с 6 атомами С в молекуле и кипящих в узких пределах парафинов, заключается в контактировании смеси с метиловым спиртом, содержащим 5—20 вес.% (от метилового спирта) воды. После контактирования разделают рафинат, содержащий парафины, и экстракт, содержащий нафтены. Нафтены с 6 атомами С в молекуле, являющиеся целевым продуктом процесса, выделяются из экстракта. И. Ш.

66088 П. Окисление меркаптанов в дисульфиды. Питерс (Mercaptans oxidation to disulfides. Pieters Willem J.) [Shell Development CO]. Канад. пат. 509320, 18.01.55

Предлагается способ превращения меркаптанов в

XUM

дисульфиды с помощью O_2 в двухфазной системе: одну фазу образует содержащий активную S бензин, а другую — водн. р-р гидроокиси щел. металла, взятый в кол-ве 10—20 об.% от бензина. Процесс идет в присутствии перекиси в кол-ве 10—40% от стехиометрического по отношению к конвертируемым меркаптанам. В качестве перекисей могут быть использованы гидроперекись кумола или перекись водорода. Б. Э.

66089 П. **Обработка дистиллатов раствором гипохлорита. Ирхарт** (Treatment of distillates with hypochlorite solution. Earhart Harold W.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2721166, 18.10.55

Патентуется способ обработки нефтяных дистиллатов, содержащих после обработки гипохлоритом (I) кислые хлорированные продукты. Дистиллат (с т. кип. ниже 400°) контактируют с водн. р-рами гидрата окиси щел. металла, напр. NaOH, и меркаптида щел. металла в течение времени, достаточного для превращения кислых хлорированных продуктов и образования в дистиллате дисульфидов, а в водн. р-ре хлорида щел. металла. Водн. р-р отделяют и пускают на обработку новых порций дистиллата. Указанные меркаптиды получают из нижеследующих ароматич. или алифатич. соединений (не выше C_4): метилмеркаптана, этилмеркаптана, пропилмеркаптана, бутилмеркаптана, тиофенола, тиокрезола, 2-фенил-1-этан-тиола, *м*-толил-бензил-меркаптана, 4-этилтиофенола, метил-бензил-меркаптана, 2-тионафтола и 4-фенил-1-тиофенола. Дистиллат с т. кип. ниже 400°, содержащий H_2S и алифатич. меркаптаны (II) с 6 и менее атомами С в молекуле, до обработки I освобождают от H_2S и II, после чего дистиллат обрабатывают сначала водн. р-ром I и далее, как описано выше. Е. П.

66090 П. **Деасфальтизация нефтяных остатков** (Deasphalting residual oil) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 163197, 16.06.55

Патентуется способ деасфальтизации нефтяных остатков, кипящих выше 460°. Улучшение состоит в контактировании сырья с деасфальтирующим р-рителем — углеводородами C_2—C_5 и с рециркулирующим маслом, кипящим выше 455° и включающим остатки продуктов крекинга газойля, содержащих высококипящие ароматич. соединения. Получаемый продукт приобретает улучшенные характеристики для крекинга. Е. П.

66091 П. **Удаление асфальтовых соединений из нефтяных остатков. Нокс** (Process for the removal of asphaltic constituents from residual oils. Knox William T., Jr) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2700637, 25.01.55

Способ деасфальтизации нефтяных остатков, кипящих >450°, отличается тем, что нефтяные остатки обрабатываются углеводородным (C_2—C_5) р-рителем для асфальтовых в-в и рециркулирующей нефтяной фракцией, кипящей >445°, включающей кубовый остаток от каталитич. крекинга газойля и содержащей высококипящие ароматич. углеводороды. В результате получаются нефтяные остатки с улучшенными характеристиками в качестве сырья для крекинга. Приведена схема установки. С. Г.

66092. П. **Удаление активной серы из нефтяных фракций** (Sweetening petroleum oils) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Австр. пат. 161358, 10.03.55

Для удаления активной S из нефтяных фракций последние обрабатывают водн. р-ром щелочи, содержащим в-во, повышающее растворимость меркаптанов в этом р-ре, в присутствии O_2 или O_2-содержащего газа в таком кол-ве, что меркаптаны превращаются в дисульфиды. Катализатора для этого превращения специально не добавляют. Е. П.

66093 П. **Удаление из углеводородов омыляющихся сернистых соединений. Моттерн** (Removal of saponifiable sulfur compounds from hydrocarbons. Mottern Henry O.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2700690, 25.01.55

Способ удаления из углеводородных смесей сравнительно низкого мол. веса омыляющихся S-соединений, содержащихся в указанных смесях после обработки их H_2SO_4, отличается тем, что углеводороды в жидкой фазе пропускаются через слой активированного угля на носителе при 4—25 *ати* и 50—125°. При этом омыляемые S-соединения каталитически разлагаются и таким образом удаляются из углеводородов. С. Г.

66094 П. **Способ дезодорации водных растворов поверхностноактивных солей кислых алифатических эфиров серной кислоты** (Procédé de désodorisation de solutions aqueuses de sels tensioactifs d'alkyl esters acides d'acide sulfurique) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij). Франц. пат. 1076371, 26.10.54 [Oléagineux, 1954, **10**, № 1, 73 (франц.)]

Дезодорация р-ро в производится путем экстрагирования противотоком в несколько фаз низкокипящими углеводородами, напр. бензином, выкипающим до 95°, в присутствии водорастворимого низшего спирта. Р-ритель и спирт отгоняют, а очищ. р-р солей эфиров дополнительно обрабатывают адсорбентом. Е. П.

66095 П. **Производство газа, обогащенного водородом. Диккинсон, Хилл, Вильямс** (Manufacture of a hydrogen-rich gas. Dickinson Norman L., Hill Luther R., Williams Theodore S.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2697655, 21.12 54

Патентуется метод получения синтез-газа путем частичного окисления низкокипящего углеводорода при т-ре ⩾930°. Получаемый газ, содержащий главным образом H_2 и CO, смешивается при т-ре ⩾930° с отходящими газами синтеза углеводородов, содержащими водяной пар и CO_2; при контактировании полученной смеси с катализатором реформинга в условиях т-ры 680° пар и органич. соединения, содержащиеся в отходящих газах синтеза, дают дополнительные кол-ва H_2 и CO. М. Щ.

66096 П. **Обработка нефтяного газа для получения низкокалорийного бытового газа малой плотности, вместе с побочными ценными продуктами. Старк** (Process of treating oilgas to produce utility gas of low heat content and low gravity with valuable by-products. Stark Virgil). Пат. США 2714060, 26.07.55

Патентуется способ получения бытового газа из нефтяного сырья, содержащего тяжелые углеводороды. Сырье нагревают до т-ры крекинга 815—925° и газифицируют, используя тепло, выделяющееся при сгорании углеродистых отложений. Часть тепла горячего дутья и крекинг-газов идет для получения паров. Крекинг-газы сжимают под давл. 15—85 *атм* и охлаждают в несколько стадий до 18—84°. Отделяют жидкий конденсат, дают ему испариться, используя его расширение для охлаждения крекинг-газов. Конденсат, переведенный в газообразное состояние, нагревают паром, полученным в процессе, и фракционируют. Отпаренным газам дают расшириться для самоохлаждения за счет выделяющейся энергии, охлаждают жидкость до низкой т-ры путем теплообмена с расширенными газами и употребляют ее для охлаждения крекинг-газов в стадии их отделения. К указанным газам прибавляют достаточно газов горячего дутья для получения бытового газа удовлетворительного качества. Е. П.

66097 П. **Способ получения и очистки циклодиенов из продуктов крекинга нефти. Вильсон, Джонс** (Procédé de production et de purification de cyclodiénes à partir de pétrole craqué. Wilson Samuel W., Jones Thomas G.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1069078, 5.07.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1218 (франц.)]

Грубо фракционируют крекированный керосин для получения фракции дистиллата, содержащей углеводороды $C_4—C_9$ и остатка, содержащего углеводороды $C_5—C_{12}$. Из остатка выделяют далее фракцию углеводородов $C_5—C_9$ при т-ре более высокой, чем при первой перегонке, с целью извлечения углеводородов $C_5—C_6$, димеров и кодимеров, сконцентрированных в остатке. Затем удаляют из более легких фракций углеводороды C_4 и углеводороды с меньшим числом атомов С при более низкой т-ре (для предотвращения их участия в полимеризации). Подвергают селективной димеризации содержащиеся во фракции $C_5—C_9$ циклодиены и образующиеся димеры собирают в виде остаточной фракции, разб. ограниченным кол-вом углеводородов $C_7—C_9$. Фракционировка ведется при умеренной т-ре, преимущественно с водяным паром для миним. разложения димеров. Затем эта фракция подвергается деполимеризации при высокой т-ре, желательно в 2 последовательные стадии при 193—210° и 199—215°. В. Щ.

66098 П. Коксование тяжелых углеводородных остатков. Кимберлин, Грей (Coking of heavy hydrocarbonaceous residues. Kimberlin Charles N. Jr., Gray C. F.) [Esso Research and Engineering CO]. Пат. США 2717865, 13.09.55

Предложен непрерывный процесс коксования тяжелых углеводородных остатков, заключающийся в том, что к сырью добавляется 50—100 об.% фракции, кипящей в пределах 40—340° (лучше 120—230°) для снижения вязкости и 43—283 *г/л* кокса, измельченного до 5—250 μ; полученная смесь коксуется при т-ре 230—450° и давл. 68—200 *ат*; коксование ведется в турбулентном потоке, чтобы препятствовать отложению кокса на стенках аппарата и способствовать отложению его на введенных в смесь частицах кокса; время коксования 5—60 мин., достаточное для конверсии 50—90% сырья в жидкие продукты, газ и углеродистый остаток. Сырье с указанными добавками предварительно нагревается в трубчатой печи и поступает в зону коксования (ЗК), в которой выдерживается в жидком состоянии при указанных выше условиях; полученные продукты из ЗК поступают затем на дистилляцию, где отделяются жидкие фракции, а из тяжелого остатка выделяется кокс. Полученная при дистилляции разбавляющая фракция и часть смеси тяжелого остатка и кокса (пройдя дробление увеличившихся частиц кокса) возвращаются в процесс на смешение с сырьем. Устройство ЗК предусмотрено в двух вариантах: 1) сосуд, в котором жидкость непрерывно перемешивается и перемещается пропеллерной мешалкой и 2) три последовательно соединенных конусообразных сосуда, в которых турбулизация жидкости обеспечивается тангенциональными вводами и изменением сечения аппарата. Пример: при переработке указанным методом тяжелых нефтяных остатков, имеющих уд. в. 0,986 и кокс по Конрадсону 17%, с разбавлением их равным по объему кол-вом фракции 150—200° и введении 100 *г/л* мелких частиц (100—200 меш.) кокса, при т-ре 427°, давл. 136 *ат* и времени коксования 1,6 час., конверсия их в кокс, газ и жидкие продукты, кипящие ниже 566°, составила 88,9%; выход (в вес.%): кокса 18,5; газа 7,7 и (в об.%) лигроина 16,7; мазута (220—340°) —25,9; газойля (340—566°) 25,9; продукта, кипящего выше 566°, 11,1. Приведены схемы процесса и двух вариантов ЗК. В. К.

66099 П. Получение битумных эмульсий. Фогель (Herstellung von Bitumenemulsionen. Vogel Reinhard Ernst) [Karl Hermann Georg Hockel]. Пат. ФРГ 919496, 25.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 35, 8297 (нем.)]

Способ получения битумных эмульсий, отличающийся тем, что к отрицательно заряженной дисперсии добавляется для предотвращения преждевременного образования крупных частиц отрицательно заряженная дисперсия металла или металлич. окисла. Эмульсии могут содержать воска и иметь общее содержание жира до 90% для повышения водостойкости клейких волокон синтетич. смол на основе мочевины, полимеров цианамидов или поливиниловых соединений. В. Щ.

66100 П. Асфальтовые составы. Калиновский, Крюс, Мак-Ларен (Asphalt compositions. Kalinowski Mathew L., Grews Lowell T., MacLaren Frederick H.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2728682, 27.12.55

Предлагается битумная композиция, состоящая из битума и 0,25—5% растворимого в масле продукта р-ции, алифатич. полиамина и пека от дистилляции карбоновой к-ты, напр., таллового масла или гидрированной жирной к-ты, полученной из рыбьего жира. Указанный продукт р-ции, практически свободный от аминогрупп, получают при 80—130° в течение не более 1,5 час., после чего быстро снижают т-ру до 75°. Г. М.

66101 П. Производство газовой сажи. Лавинг (Manufacture of carbon black. Loving William L.) [Godfrey L. Cabot, Inc]. Канад. пат. 508750, 4.01.55

Патентуется форсуночное устройство для использования совместно с топками для произ-ва газовой сажи. Устройство включает прямоугольный кожух из листового металла и группу параллельных перфорированных форсуночных трубок, расположенных внутри кожуха и прилегающих к его открытой стороне. Трубки овальные или грушевидные как по внутреннему, так и по внешнему поперечному сечению; своими более узкими частями направлены в топку и имеют большое кол-во равномерно распределенных отверстий для газа диам. ~4 *мм*. Предусмотрен способ непосредственной подачи воздуха в топку в промежутках между форсуночными трубками. Имеется подающая трубка для углеводородного газа и трубка для масла, в которой расположены отверстия для газа и которая оканчивается соплом распыливающего типа. Сопло дает расходящуюся распыленную струю масла, которая непосредственно окружена горящей турбулентной газовоздушной смесью. Процесс получения печной газовой сажи включает стадию впуска относительно большого кол-ва воздуха, разделяющегося на несколько отдельных параллельных потоков. Углерод-содержащий газ инжектируется в зоны горения большим кол-вом маленьких форсунок, расположенных в рядах между потоками воздуха. Истечение струй газа происходит в одном направлении с воздушными потоками, со скоростью большей, чем скорость воздуха (напр., в два раза), для получения турбулентной смеси воздуха и газа около струй в условиях неполного сгорания и разложения неизрасходованного газа. В указанную смесь инжектируется углеводородное масло, которое распыливается углеводородным газом в расходящийся конусообразный поток. Из продуктов сгорания производится улавливание несгоревших частиц углерода. М. П.

66102 П. Производство сажи (Manufacture of carbon black) [Columbin Carbon Co.]. Англ. пат. 717206, 20.10.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 2, 73 (англ.)]

Предложен способ улучшения печного процесса произ-ва сажи (по англ. пат. 669968, Rubber Abstrs, 1952, 2944), по которому жидкие углеводороды смешиваются с содержащим свободный O_2 газом в пропорции, необходимой для образования струи газов, горящих окислительным пламенем. К этой струе подмешивается восстановительный газ в кол-ве, достаточном для предотвращения полного сгорания углеводородов. И. Р.

66103 П. Способ обработки печной сажи. Суэйцер, Мелор (Method of treating furnace carbon blace. Sweitzer Carl W., Melore Paul J.) [Columbian Carbon Co.]. Пат. США 2707673, 3.05.55

Способ обработки печной сажи, отличающийся последующей деактивацией полученной сажи нагреванием ее в неокислительной атмосфере до 980—1090°, пока значительная часть адсорбированного на поверхности сажи O_2 не будет удалена; затем сажу охлаждают без контакта с O_2. Указанная обработка особенно сильно изменяет показатель адсорбции J. Пример: высокомодульная печная сажа, обработанная по пат. 2707672, прокаливалась без доступа O_2 при 980° в течение 7 мин., после чего ее показатели изменились следующим образом (первая цифра — до обработки, вторая — после обработки по пат. 2707672, третья— после прокалки при 980°): цвет 93, 150, 157; pH 9,8—2,4—8,8; адсорбция масла 0,95—1,67—2,14 *см*^{3}/*г*; адсорбция J $26 \cdot 10^{-5}$, $181 \cdot 10^{-5}$, $323 \cdot 10^{-5}$. В. К.

66104 П. Производство синтез-газа. Стюарт (Synthesis gas manufacture. Stewart S. Grant) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2719130, 27.09.55

Способ получения синтез-газа ($CO+H_2$) неполным окислением углеводородов (CH_4 или природного газа) кислородом, отличающийся методом получения O_2. Исходный углеводородный газ проходит через слой окисла металла (I) при т-ре, при которой I освобождает O_2; затем I регенерируется пропусканием через нее при соответствующей т-ре воздуха. Процесс ведется так, чтобы не более 30% CH_4 реагировало с I и смесь CH_4+O_2 получалась в соотношении, необходимом для получения синтез-газа. В качестве I предложены: окислы Pb, в которых O_2 содержится больше, чем в Pb; HgO и BaO_2. При использовании в качестве I окислов Pb процесс осуществляется периодически в двух контактных зонах с неподвижным слоем I: через первую проходит углеводородный газ при 280—525° с образованием здесь смеси CH_4+O_2; через вторую зону проходит в это время O_2-содержащий газ при 100—350° для регенерации окислов Pb; затем потоки переключаются. При применении в качестве I HgO процесс осуществляется непрерывно: углеводородный газ проходит в реакционной зоне через слой HgO при 100—250°, к получаемой здесь его смеси с O_2 в молекулярном соотношении от 0,7 : 1 до 0,9 : 1 добавляется водяной пар для повышения содержания H_2, и смесь затем направляется в зону неполного горения, где при т-ре 1290—1370° получается синтез-газ; в реакционной зоне HgO восстанавливается в металлич. Hg, которая скапливается в нижней части зоны и непрерывно отводится в регенерационную зону для окисления O_2-содержащим газом в HgO при 30—80° и возвращается в реакционную зону. Приведены схемы периодич. и непрерывного процессов получения смеси CH_4+O_2. В. К.

66105 П. Парафиновая композиция. Андерсон (Wax composition. Anderson Alvin P.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2728735, 27.12.55

Парафиновая композиция содержит 1—20 вес.% парафинов кристаллич. структуры с т. пл. 75—90°, 0,05—20 вес.% полимеризованного олефина с мол. вес. >1000 и ≥60 вес.% твердых парафиновых углеводородов кристаллич. структуры с т. пл. 45—65°. Г. М.

66106 П. Эмульгаторы для парафинов, содержащие нефтяной сульфонат. Портер, Кемпбелл (Modified petroleum sulfonate as emulsifying agents for waxes. Porter Rotheus B., Jr., Campbell Edward J.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 506753, 26.10.54

Предлагается эмульгирующаяся смесь твердого парафина, способная образовать стойкую парафиновую эмульсию с высоким содержанием твердой фазы, состоящая из: не растворимого в воде твердого парафина или растительного воска (А) и эмульгатора (Б), содержащего 50—80% растворимого в масле, диспергирующегося в воде нефтяного сульфоната, 15—40% растительного воска и 0—25% жирной к-ты, имеющей 12—18 атомов С в молекуле (процентное содержание указано от общего веса эмульгатора); А и Б находятся в соотношениях 6—7: 1. По другому варианту патента эмульгирующая смесь состоит из: 85% чешуйчатого парафина, 10% нефтяных сульфонатов, 2,5% канделилльского воска или 2,8% карнаубского воска и 1,5% олеиновой к-ты, считая на всю смесь. А. Ч.

66107 П. Топливо. Лоренс, Смит, Похорилла (Fuel. Lawrence Franklin I. L., Smith Robert K., Pohorilla Michael J.) [Kendall Refining Co.]. Пат. США 2721121, 18.10.55

Патентуется углеводородное топливо, бензин или дизельное топливо для поршневых двигателей внутреннего сгорания, содержащее органич. соединения бора и получаемое из жидкой парафинистой нефтяной фракции с т. кип. 176—427°, в которую добавлено на каждый моль парафинового углеводорода 1—3 *экв* H_3BO_3 или HBO_2 при пропускании в нее при т-ре 151—196° газа, содержащего свободный O_2. Подача этого газа производится со скоростью, обеспечивающей поступление не более 170 *м*^{3} O_2 на 3,78 *л* фракции в 1 час. Получается продукт р-ции, содержащий менее 0,2 вес. % химически связанного В. В отогнанной легкой части продукта содержится до 1% или до 5% органич. соединений В. К топливу добавляют органич. соединение со спиртовой группой в кол-ве, достаточном для предотвращения гидролиза соединений В. Е. П.

66108 П. Безопасное топливо для дизельмоторов. Хагеман (Sicherheitstreibstoff für Dieselmotore. Hagemann August) [Ruhrchemie Akt.-Ges]. Пат. ФРГ 932640 5.09.55

Патентуется безопасное топливо для дизельмоторов, состоящее из маслоподобных углеводородов с η_{50}>11,8 *сст* (37,3 —76 *сст*), т. заст. <—20° (—30° до —40°) и т. воспл. >180° (200°), получаемых из природных (нефть, каменноугольная смола и т. п.) или синтетич. продуктов, напр., средняя фракция продуктов синтеза из CO и H_2 после отгонки легких (подобных веретенному маслу) фракций и отделения тяжелого вязкого остатка. В. Щ.

66109 П. Способ каталитического гидрирования окиси углерода для получения углеводородов. Дуфтшмид, Линк, Винклер (Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen. Duftschmid Franz, Linckh Eduard, Winkler Fritz) [Badische Anilin-Soda-Fabrik A-G.]. Пат. ФРГ 897549, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6616 (нем.)]

Патентуется способ каталитич. гидрирования CO в углеводороды с преимущественным получением парафина (II) над твердым катализатором в жидкой фазе, состоящей из циркулирующего масла (ЦМ), получаемого в синтезе и частично при этом испаряющегося. Выходящая из реакционной зоны смесь, состоящая из ЦМ, продуктов синтеза и остаточного газа, поступает в теплообменник, где отделяются высококипящие продукты, главным образом II; остаток перерабатывается дробной конденсацией с рекуперацией ЦМ. Вертикальный реактор диам. 0,5 *м* и высотой 7 *м* загружается гранулированным катализатором, получаемым окислительным плавлением Fe с добавками Si, Mn, Ti и щелочей и последующим восстановлением H_2 при 460°. Через реактор подается при 200° синтез-газ состава (в %): CO 52, H_2 47, N_2 1 и ЦМ (в %) 10 с т. кип. 130—200°, 32 с т. кип. 200—300° и 58 с т. кип. >300°. Из верхнего конца реактора при давл. 25 *ат* и т-ре 295° выходит смесь масла и продуктов р-ции, поступающая в теплообменник, с низа которого выводятся высококипящие фракции, а остальные продукты попадают в холодильник с т-рой 120°, где разделяются ЦМ и легкие продукты.

ХИМ

Из последних отделяются вода и бензин. Остаточный газ состава (в %): CO_2 22, CO 38, H_2 37, газообразных углеводородов 3%, идет на дальнейшую переработку. В сутки из 3650 $м^3$ исходного газа получается 2350 $м^3$ остаточного газа и 291 *кг* углеводородов, состоящих (в %): из C_3—C_4 13, бензина 35, масла и твердых продуктов 47 и кислородных соединений (главным образом спиртов) 5. В. Щ.

66110 П. Метод гидрирования CO в жидкие органические соединения. Рубин, Мак-Грат (Verfaren zur Hydrierung von Kohlenoxyden zur flüssigen organischen Verbindungen. Rubin Louis Carl, McGrath Henry George) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. ФРГ 934766, 3.11.55

Предложен метод гидрирования CO в присутствии мелкоизмельченного Fe-катализатора (К), который суспендируется в газообразных реагентах при относительно высоких т-рах и давлениях. Конц-ия CO в синтез-газе составляет ~17, но не более 30 мол.%, а конц-ия CO_2 не менее 8 мол.%. Условия проведения процесса: через 453 *г* Fe пропускается не менее 85 *л* CO в час; т-ра р-ции от 304 до 343°; давление выше 5,6 *ат*; газовый фактор $[(H_2+CO_2)/CO]$ общей смеси составляет не менее 5, а молекулярное соотношение $H_2 : CO : CO_2=(8,5—2,5) : 1 : (1—2)$. Скорость смеси, проходящей через слой К в направлении снизу вверх, поддерживается такой, чтобы измельченный К был в псевдоожиженном состоянии или суспендировался и уносился газовым потоком. Кроме того, рекомендуется активировать К небольшими кол-вами щел. соединений; газ с непрореагировавшим CO_2 возвращать на рециркуляцию. Н. К.

66111 П. Батарея печей для превращения окиси углерода путем каталитической гидрогенизации в высшие углеводороды и органические кислородные соединения (Batterie de fours pour la transformation par hydrogénation catalytique, de l'oxyde de carbone en hydrocarbures supérieurs et composés organiques oxygénés) [Ruhrchemie Akt.-Ges., Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik m.b.H.]. Франц. пат. 1073985, 30.09.54 [Chimie et industrie, 1956, **73**, № 5, 956 (франц.)

В печи вводят холодный газ для синтеза, или охлажденный остаточный газ, или оба вместе. Газ, выходящий из каждой печи, охлаждается в теплообменнике, на случай надобности к печи присоединен конденсатор. Затем газ переводят для синтеза в следующий ряд установок или выводят как конечный газ, либо возвращают в печь, проводя через теплообменник с помощью воздуходувки, предусмотренной для каждой печи. Е. П.

66112 П. Выделение твердых углеводородов из их смеси с маслами. Мондриа, Рюхов, Свеп (Separating solid hydrocarbons from mixtures thereof with oils. Mondria Hendrik, Ruwhof Jan Willem, Sweep Eduard) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 508613, 28.12.54

В процессе депарафинизации парафинистого минер. масла предлагается ряд ступеней депарафинизации. (1) Парафинистое минер. масло смешивается со значительным кол-вом депарафинизирующего р-рителя (напр., дихлорэтана), являющегося р-рителем для минер. масла, но в основном не растворяющего твердый парафин при т-ре депарафинизации. Подбирается т-ра, при которой образуется один жидкофазный р-р р-рителя, масла и парафина. (2) Р-р охлаждается до т-ры депарафинизации, при которой парафин затвердевает, образуя диспергированные парафиновые частички в жидкой масляной среде, представляющие собой р-р масла и р-рителя. (3) Образующаяся дисперсия твердого парафина в масляной фазе смешивается со значительным кол-вом, по крайней мере, равном по объему масляной фазе, в основном, полярной вспомогательной жидкости (ВЖ) и поверхностноактивным агентом (ПА). ВЖ в основном не смешивается с масляной фазой. Ее диэлектрич. постоянная больше, чем у масляной фазы, а т-ра равна в основном т-ре депарафинизации. ПА представляет собою либо анионное поверхностноактивное в-во, содержащее, по крайней мере, одну алкильную группу с не менее C_8 присоединенными к полярной группе либо натрий-гептадецил-9-сульфат и деэмульгатор $MgSO_4$. ПА берется в кол-ве от 0,01 до 5% (вес.), считая на ВЖ. В результате образуются 2 жидкие фазы: масляная фаза, состоящая в основном из минер. масла и р-рителя и ВЖ, содержащая ПА. Диэлектрич. постоянные этих 2 фаз выбираются так, чтобы контактный угол в масляной фазе составлял, по крайней мере, 90°. При этом твердый парафин избирательно смачивается ВЖ и переходит в нее, образуя дисперсию твердого парафина в ВЖ в виде непрерывной фазы, а масляная фаза освобождается от твердого парафина. (4) Масляная фаза и ВЖ, содержащая дисперсию твердого парафина, расслаиваются и отделяются друг от друга. (5) От парафинсодержащей ВЖ удаляется наибольшая часть ВЖ, а также увлеченная [масляная фаза. Из остатка извлекается парафин. А. Ч.

66113 П. Выделение одного или нескольких твердых компонентов из их смеси с маслом (Procédé de séparation d'une ou plusieurs substances solides de leurs mélanges avec l'huile) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1073996, 30.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 937 (франц.)]

Твердый компонент в р-ре масла обрабатывают вспомогательной жидкостью, обладающей более высокой диэлектрич. постоянной, чем масляная фаза, с другой плотностью нежели у масла и не смешивающейся с ним и поверхностноактивным агентом, напр. деэмульгатором, таким образом, что угол, образуемый поверхностью раздела жидких фаз и твердого компонента над масляной фазой, составляет не менее 90°. Поверхностноактивный агент содержит одно или несколько фосфорорганич. соединений или состоит из них. Е. П.

66114 П. Добавки к смазочным маслам. Роджерс, Мак-Дермотт (Lubricating oil additives. Rogers Dilworth T., McDermott John P.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2714579, 02.08.55

Патентуется применение и получение антиоксидантов к смазочным минер. маслам, природным жирам и маслам и синтетич. эфирам. Антиоксиданты получают взаимодействием арил или C_{2-8} алкилфенилсиланолов, напр. дифенил-, трифенил-, октилфенил-и толилсиланолов, с сульфидами фосфора, напр. P_2S_5, P_4S_7 при 150—250° и добавляют к маслам в кол-ве от 0,001 до 5 вес.%. В. Щ.

66115 П. Способ получения присадки к смазочным маслам. Масселман, Ноултон (Process for preparing lubricating oil additive and products. Musselman John M., Knowlton Richard E.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2698296, 82.12.54

Патентуется моющая присадка к смазочным маслам с большим запасом щелочности, что делает ее пригодной к употреблению в двигателях, работающих на топливе с высоким содержанием S. В состав присадки входят: продукт омыления алкилфенола, гидрат окиси щел.-зем. металла и продукт частичного омыления гидратом окиси щел.-зем. металла продукта р-ции, проводимой при т-ре ниже т-ры образования осадка между P_2S_5 и ворванью. Е. П.

66116 П. Смазочные составы. Вильям (Compositions lubrifiantes. Hollyday William C., Jr) [Standard Oil Development Co]. Франц. пат. 1070969, 20.08.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 939 (франц.)]

Присадка к смазочным маслам, понижающая т-ру разжижения минер. масла, состоит в основном из

продукта р-ции (с мол. в. 3000—100 000) первичного или вторичного алифатич. амина C_6—C_{20} или их смеси с в-вом общей ф-лы $(CH_2—CHCl)...(CH_2—CHZ)$, в которой Z—Cl или группа $OCO—CH_3$, x и y — целые числа. Е. П.

66117 П. Обработка фторуглеродов. Беннинг (Refining of fluorocarbons. Benning Anthony F.) [United States Atomic Energy commission]. Канад. пат. 516615, 13.09.55

Предложен способ дальнейшего фторирования частично фторированного углеводородного смазочного масла, имеющего большинство (⩾75%) атомов H, замещенных на F, заключающийся в нагреве такого неразб. масла в жидкой фазе при т-ре 200—400° в присутствии COF_3 до практического прекращения реакции. В. К.

66118 П. Получение смазочного масла (Production of lubricating oil. Production of lubricating oil from petroleum wax) [California Research Corp.]. Англ. пат. 717750, 717751 3.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 72 (англ.)]

По пат. 717751, для получения смазочного масла из нефтяного парафина последний при 40—120° хлорируют до образования продукта, содержащего>20 вес.% хлора. Хлорированный парафин подвергают, в присутствии ⩾5 вес.% алюмосиликатного катализатора, дегидрохлорированию; т-ра дегидрохлорирования превышает 290°, но должна быть ниже т-ры крекинга. После полного удаления хлора получают смазочное масло, состоящее в основном из насыщ. углеводородов. По пат. 717750, отмечается, что в результате хлорирования парафина получают преимущественно монохлорпроизводные соединения. В. С.

66119 П. Смазочные материалы. Шарра (Lubricants. Sharrah M.) [Continental Oil Co.]. Пат. США 2726210, 6.12.55

Вводят в р-цию смесь из аддукта олефина C_{10}—C_{30} с галоидным нитрозилом, растворимый в воде сульфид щел. металла, напр. Na, или полисульфид, спирт и воду при 20—100° в течение ½—5 час. Продукту дают разделиться на 2 слоя, отделяют и сушат верхний слой органич. в-в. В варианте предлагаемого процесса после нагревания прибавляют воду и $BaCl_2$. Полученный органич. продукт прибавляют к смазочному маслу в кол-ве 0,5—5%. Е. П.

66120 П. Смазочные материалы для сверхвысоких давлений. Фейнман (Extreme pressure lubricant. Fainman M.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2726209, 6.12.55

Для получения смазочного состава с целью обеспечения смазки трущихся поверхностей при сверхвысоких давлениях нагревают в присутствии 0,05—0,5 вес. ч. тонкоизмельченных Fe или Cu при 110—135° в продолжение 10—120 час. смесь из 5—10 вес. ч. содержащего S соединения таллового масла с Pb с 5—10 вес. ч. смазочного масла с вязкостью при 100° 4,3—43 *сст*, 1—10 вес. ч. хлорированного парафина с содержанием Cl 40—70 вес.% и 2—6 вес. ч. олеиновой к-ты; затем добавляют до 100 вес. ч. вышеуказанного смазочного масла. Сульфированный продукт соединения Pb с талловым маслом получают путем нагревания последнего при 150—175° с S, получающийся продукт содержит 5—15% S и не корродирует Cu. Пастообразную смесь полученного продукта с вышеуказанным смазочным маслом нагревают при 104—110° с суспензией 20 вес.% PbO в том же масле. Конечный состав должен содержать 74—92 вес.% смазочного масла. Процесс проводят в след. порядке: 1) сульфируют талловое масло, 2) контактируют его с PbO, 3) смешивают полученный продукт с хлорированным парафином, олеиновой к-той и смазочным маслом и нагревают при 60—71° для получения гомогенной массы, 4) нагревают, как указано выше, с добавлением 0,1—1,0 вес.% воды и Cu или Fe. Е. П.

66121 П. Получение смазочных масел с улучшенными вязкостными свойствами (Process for the preparation of lubricating oils with improved viscosity characteristics) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 719924, 8.12.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 73 (англ.)]

Фракция минер. смазочного масла подвергается предварительной обработке жидким катализатором алкилирования для удаления ароматич. компонентов, характеризующихся высокой реакционноспособностью и остающихся во фракции смазочного масла, в присутствии твердого катализатора алкилирования с помощью алкен- или алкилмоногалоида. Г. М.

66122 П. Галоидосодержащий смазочный материал для работы при сверхвысоких давлениях, стабилизованный полиалкиленполиамином. Сокол, Сокол (Halogen containing extreme pressure lubricant stabilized with a polyalkylene polyamine. Sokol Samuel J., Sokol Harry) [The Texas Co.]. Пат. США 2696473, 7.12.54

Смазочный состав на основе углеводородного смазочного масла с добавлением небольшого кол-ва растворимого в масле органич. галоидосодержащего соединения, обладающего необходимыми свойствами для сверхвысоких давлений, обычно корродирующего металлы при повышенных т-ре и давлении, Pb-мыла в небольшом кол-ве, достаточном для улучшения свойств состава, и 0,01—1 вес.% полиалкиленполиамина с общей ф-лой $NH_2R(NHR)_x NH_2$, где R — этиленовая группа, а x — целое число от 1 до 4. М. Щ.

66123 П. Синтетическое смазочное масло. Гарнер, Хартли, Шиммин (Synhtetic lubricating oils. Garner P. J., Hartley J., Shimmin J. D.) [Shell Refining and Marketing Co., Ltd]. Англ. пат. 718581, 17.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 83 (англ.)]

Для приготовления синтетич. смазочного масла смесь двух или нескольких жидких сложных эфиров нормального строения с общей ф-лой $R(COOR')_2$, где R—2-валентный, а R′ — алкильный, циклоалкильный или аралкильный углеводородные радикалы с 4-мя и более атомами C (радикалы R′ могут быть одинаковыми или различными), нагревается со щел. металлами до т-ры выше т-ры плавления последних, но не более чем до 200° в течение ⩾1 часа. В. С.

66124 П. Синтетические смазочные масла на основе сложных эфиров, Тайсон (Synthetic ester lubricant. Tyson J. T.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 699402, 4.11.53

Получение диэфиров путем этерификации двухосновных алифатич., циклоалифатич., ароматич. или ароматич.-алифатич. карбоновых к-т, имеющих в цепи между карбоксилами не менее 2 эфирных атомов O, с предельным алифатич. одноатомным спиртом как имеющим, так и не имеющим атом O в эфирной группе или *тио*-эфирную группу. Спирты подбираются таким образом, чтобы в конечном сложном эфире спиртовый радикал имел C_{16}—C_{40}, в случае присутствия в этом радикале эфирных групп с O, и 8—40 атомов C вместе с атомами O и S, в случае присутствия этих же групп. Конечный эфир должен иметь мол. в. 300. Для применения в этой р-ции указаны следующие двухосновные к-ты: этилен-дигликолевая (I); 4,7-ди-оксадекандикарбоновая (II); 4,7,10,13-тетраокса-1,16-гексадекандикарбоновая (III); 4,7,10,13,16-пентаокса-1,19-нонадекандикарбоновая (IV); а также двухосновные к-ты — продукты р-ции одноосновных алифатич. оксикислот с диолефинами, и двухосновные к-ты ряда бензола с 2 связанными, как в эфире, атомами O в цепи между карбоксилами. Для р-ции этерификации берутся следующие

одноатомные спирты: CH_3OH; 2-этилгексиловый и цетиловый; моноэфиры этилен- и диэтилен-гликолей, пропилен-, ди- и трипропиленгликолей и следующие меркаптоспирты: β-*н*-бутилмеркаптоэтанол, β-трет.-октилмеркаптоэтанол, β-*н*-додецилмеркаптоэтанол, *н*-бутилмеркапто-β-этоксиэтанол; *трет*-октилмеркапто-β-этоксиэтанол; *н*-додецилмеркапто-β-этоксиэтанол; *н*-бутилмеркапто-γ-пропоксипропанол, *трет*-октилмеркапто-γ-пропоксипропанол и додецилмеркапто-γ-пропоксипропанол. Подходящими для указанного синтеза являются первичные спирты, в особенности спирты C_8—C_{14}, полученные путем «оксо»-синтеза натрия диизобутилена и олефинов C_7. Р-цию этерификации рекомендуется вести в присутствии катализаторов, напр., *п*-толуолсульфоновой к-ты и в-в, увлекающих с собой воду (лигр бзл., толуола). Приведены свойства смазочных масел, полученных на основе некоторых из указанных в-в: **I** + бутилкарбитол или C_{10} «оксо»-спирт, **II** + бутилкарбитол или C_{12} — C_{13} «оксо»-спирт, **III** + C_8 «оксо»-спирт и **IV**. К-ты оксадекандикарбоновая, гекса- и нонадекандикарбоновая могут быть получены путем р-ции акрилонитрила с соответствующими этилен- или полиэтиленгликолями в присутствии алкоголята щел. металла (напр., Na) с последующим гидролизом. Е. П.

66125 П. **Синтетические смазочные материалы. Оркин** (Synthetic lubricants. Orkin Bernard A.) [Socony Vacuum Oil Co., Inc]. Пат. США 2701803, 8.02.55 (англ.)]

Предлагается композиция синтетич. смазочного материала, обладающего сравнительно низкой т-рой застывания, высоким индексом вязкости, вязкостью смазочного масла, стойкостью к гидролизу и имеющего ф-лу $R_nSi(TR')_{4-n}$, где R и R' — радикалы, представляющие собой алкилы, тиенилы или бензилы, T — атом двухвалентного элемента кислорода или серы, *n* — целое число от 1 до 3. В указанном соединении общее кол-во атомов C и гетероатомов в гетероциклах в каждой молекуле меняется от 26 до 38. На каждую молекулу приходится не более 3 гетероатомов в гетероциклах, при этом в молекуле, по крайней мере, один из указанных радикалов R и R' представляет собой алкильный радикал. А. Ч.

66126 П. **Жидкие смазочные составы, включающие циклополисилоксаны. Меркер, Зисман** (Fluid compositions containing a cyclopolysiloxane. Merker Robert L., William A.). Пат. США 2719123, 27.09.55

Патентуется жидкий смазочный состав, включающий жидкие насыщ. алифатич. нормальные или разветвленные эфиры одноосновных или двухосновных карбоновых к-т C_5—C_{10} (т-ра кипения эфиров ⩾150°), загущенных ~0,1 вес.% мыла щел.-зем. или щел. металла и небольшого кол-ва, достаточного для повышения антиокислительной устойчивости состава при повышенных т-рах (80—150°), циклополисилоксанов, в которых половина атомов соединена с ароматич. группами, а другая половина с алкильными группами, содержащими до 6 атомов C. В качестве антиокислительной добавки можно применять также гексафенилциклотрисилоксан и октафенилциклотетрасилоксан. Л. П.

66127 П. **Силиконовые смазочные материалы** (Organopolysiloxane lubricating compositions) [British Thomson-Houston Co. Ltd]. Англ. пат. 713735, 18.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, 1359 (англ.)]

Смазочный материал, приготовленный на основе полисилоксановой жидкости, с добавкой присадки, улучшающей их смазывающие свойства. Присадка имеет общую ф-лу $R_2Si(C_6H_4X)_2$, где R — насыщ. алифатич. радикал с 1—4 атомами C, X — галоид, преимущественно, в пара-положении. В. С.

66128 П. **Смазки, загущенные арил-мочевиной. Суэйкон, Браннен** (Aryl-urea thickened greases. Swakon Edward A., Brannen Cecil G.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2710839, 14.06.55

Предложена консистентная смазка, включающая как основу силиконовое полимерное масло с вязкостью смазочного масла, загущенное 5—70 вес.% N-бензоил-*п*-аминобензойной кислоты. Л. А.

66129 П. **Смазочные составы. Мак-Карти** (Lubricating compositions. McCarthy P. R.) [Gulf Research and Development Co.]. Пат. США 2710837, 14.06.55

Смазочный состав, включающий дисперсию металлич. мыла жирных к-т и соединения бентонита с органич. азотистым основанием в минер. смазочном масле. Металлич. мыло берется в кол-ве 2—10% по весу смазки, а бентонитовое соединение диспергируется в масле в кол-ве, обеспечивающем для смазочного основания консистенцию смазки. Л. А.

66130 П. **Консистентная смазка. Коннер** (Grease composition. Conner Rex C.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2706715, 19.04.55

Консистентная смазка представляет собой гомогенную смесь, полученную путем загущения жидкого полимера трифторхлорэтилена, выкипающего в пределах т-р 65—230° при 1 *мм* рт. ст., сравнительно высокоплавким воскообразным полимером трифторхлорэтилена с т. пл. >175°. Т-ра плавления готовой смазки ~110°, т. кип. ~200°. В. С.

66131 П. **Консистентная смазка** (Lubricating greases and the preparation thereof) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 719927, 8.12.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 76 (англ.)]

Для получения консистентной смазки смесь минер. масла, содержащего <15 вес.% ароматич. углеводородов, с ν 37,8° от 270 до 2500 *сст*, и силиконовой жидкости с ν 37,8° от 10 до 600 *сст* загущают Na-мылом карбоновых к-т, содержащих ⩾20 атомов C в молекуле, или смесью таких мыл, и добавляют металлич. соль карбоновой к-ты, содержащей ароматич. кольцо. Силиконовая жидкость берется в кол-ве, превышающем кол-во минер. масла. В. С.

66132 П. **Тиксотропная консистентная смазка, содержащая мыло поликарбоновых кислот. Моруэй, Брагман** (Thixotropic lubricating grease containing polycarboxylic acid soap. Morway A. J., Brugmann W. H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2710838, 14.06.55

Патентуется консистентная смазка, состоящая, в основном, из смазочного масла, загущенного металлич. мылом до консистенции смазки. Мыло берется в кол-ве, достаточном для существенного улучшения тиксотропных свойств смазки (⩾25 вес.%), и изготовляется из щел. металла и насыщ. алифатич. многоосновной к-ты. Средний мол. вес мыла ~1000, оно имеет в среднем 1,75—2 карбоксильных группы на молекулу. Л. А.

66133 П. **Смазочная композиция. Блоуэрс, Ходж** (Lubricant composition. Blowers F. F., Hodge H. P.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 717437 27.10.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 71 (англ.)]

Композиция смазочного масла для системы управления самолетов, состоящая в основном из минер. масла с добавкой небольшого кол-ва маслорастворимых присадок, улучшающих индекс вязкости и липкость, а также синтетич. смазочного масла, содержащего этерифицированные карбоксильные группы. В. С.

66134 П. **Масла, применяемые при резании металлов и присадки к ним. Даймонд** (Cutting oils and additives therefor. Diamond H.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 511026, 15.03.55

Патентуется масляный состав, дающий водно-масляные эмульсии и содержащий 0,05—0,5 вес.% антипенного соединения из числа в-в с ф-лами R_2SiO,

ХИМ

$(RX)_2SiO$ и $(RX)_4Si$, где R — насыщ. неароматич. органич. радикал, а X — атом O, S, Se или Te. С каждым атомом Si соединено не менее 24 атомов С, напр., дицетилсиликон и полимер низкомолекулярного диалкилсиликона. Е. П.

66135 П. **Смазочный материал, применяемый при металлообработке** (Metal-working lubricant) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 165339, 6.11.55

К смеси парафиновых углеводородов, практически не содержащей ароматич. соединений, добавляют небольшое кол-во полимеров алифатич. ненасыщ. углеводородов, а также 2—10 вес.% (от всей смеси) галоидированного органич. соединения, содержащего ⩾8 атомов С в молекуле. В. С.

66136 П. **Растворимое масло, применяемое при обработке маталлов. Кинг, Спроул** (Soluble metal-working oil. King Laurence F., Sproule Lorne W.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2695272, 23.11.54

Растворимая смазочная композиция состоит из минер. смазочного масла, 2—7% (от веса всей композиции), растворимого в маслах сульфоната Na и дополнительно вводят мыла, включающие 1—5% соли нафтеновой к-ты и аминоспирта и 3—8% мыла, полученного при взаимодействии аминоспирта с талловым маслом. И. Ш.

См. также: Св-ва нефти 64749, 64750. Анализ нефтепродуктов 65443—65445. Сажа 64632. Смазочные масла 66184, 67243. Очистка масел 67379, 67387. Нефтяные разбавители 66685. Ингибиторы окисления 66199, 66205. Сточные воды 65928. Аппаратура 67307, 67372—67374, 67441, 67442. Техника безопасн. 67435, 67452

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

66137. **Современное состояние научных исследований в области промышленного катализа. Шваб** (L'état actuel des recherches scientifiques sur les catalyses industrielles. Schwab Georg-Maria), Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 868—874 (франц.)

Автор разделяет исследования по промышленному катализу на 2 категории: проблемы, связанные с осуществлением р-ции, и проблемы, касающиеся р-ции как таковой. К первой относятся определение формы и размера реактора, подвод и отвод тепла, форма и распределение катализатора (К), скорость циркуляции газа и др.; ко второй — природа р-ции, ее тепловой баланс, скорость и условия равновесия. Последние данные также необходимы для подбора надлежащего К. Указывается на наличие неравномерности распределения т-р по сечению и вдоль оси реакционной трубки и приводится ф-ла Дамкёлера для определения диаметра реактора d при допустимом превышении т-ры р-ции θ

$$d^2 < (16\lambda\theta / fU_a \theta)\, e^{-q\theta/RT^2},$$

где f — кинетич. функция кон-ции в выражении скорости р-ции ($f < 1$), U_a — скорость р-ции при т-ре T на входе или у стенки, Q — теплота р-ции, эффективный коэффициент теплопередачи системы К — газ, q — энергия активации р-ции. Переход от одного размера аппарата к другому должен производиться с учетом величины давления, скорости газового потока и скорости реакции. И. И.

66138. **Производство этилена каталитическим гидрированием ацетилена. I. Опыты по промышленному получению этилена частичным гидрированием ацетилена. II. Очистка ацетилена и водорода. III. Производство этиленхлоргидрина, окиси этилена и этиленгликоля. Ямапака** (アセチレンの水素化によるエチレンの製造．第一報．エチレンの工業的製造試驗の報告．第二報．アセチレン及び水素の精製．第三報．エチレンクロルヒドリン，酸化エチレン，エチレングリコールの製造試驗 山中龍雄)，科學研究報告, Кагаку кэнкюдзё хокеку, Repts. Scient. Res. Inst., 1954, **30**, № 2, 123—130; 131—134; 135—138 (япон.; рез. англ.)

Приведены данные промышленных опытов по произ-ву этилена путем частичной гидрогенизации ацетилена (I) в присутствии катализатора (К) Pd/кизельгур, активность которого в необходимой степени снижают путем отравления (Yamanaka, Chem. Abstrs, 1948, **42**, 6629; Chem. Abstrs, 1951, **45**, 1857). Применяемый К чувствителен к загрязнениям в исходных газах, продуктам полимеризации **I**, повышению т-ры, вызванному теплотой р-ции, что вредно сказывается на продолжительности службы К. Исследованы методы устранения этих факторов. Процесс проводили на установке, состоящей из 183 стальных труб диам. 50 *мм*. При регулировании т-ры р-ции с помощью масляной бани, удалении с паром продуктов полимеризации I и очистке I новым методом К эффективно работал >30 дней. Было получено 5,5 *м*³ этилена; выход ~90%. Катализатор гидрирования ацетилена в этилен (Pd/кизельгур) заметно отравляется загрязнениями, присутствующими в ацетилене, который получают из CaC_2. Эти примеси удаляют пропусканием газа через слой смоченного водой угля после обработки его катализолом. Загрязнения, имеющиеся в H_2, полученном электролизом солевого р-ра, легко удаляются конц. H_2SO_4 и р-ром NaOH. Так как следы нефти и смазочных масел также отравляют катализатор, то применяют насос с глицерином. Изучалось получение указанных продуктов из этилена в производственном масштабе. Этиленхлоргидрин синтезируют методом Гомберга. Окись этилена и этиленгликоль получают из 5—10%-ного р-ра этиленхлоргидрина, первую — действием каустич. соды, второй — гидролизом с помощью кальцинированной соды. Выходы продуктов близки к получаемым в лаборатории. Опыты произ-ва этиленгликоля в промышленном масштабе оказались неудачными. И. Ш.

66139. **Растворители для тонкой химической промышленности. I. Марсден** (Solvents for the fine chemical industry, (I). Marsden C.), Chem. Prod., 1955, **18**, № 1, 3—7 (англ.)

Приведена общая характеристика р-рителей, применяемых в тонкой хим. пром-сти, указаны области их применения. Подробно описаны различные сорта технич. этилового спирта и их применение. Приведены физ.-хим. константы C_2H_5OH, правила его продажи и хранения. Я. Ш.

66140. **Непрерывный парофазный способ получения тетраэтоксисилана. Раскан, Надаши** (A tetraetoxisziilán előállitása gősfázisban folytonos eljárással. Ráskay Béla, Nádasy Miklós), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 1, 1—4 (венг.)

$Si(OC_2H_5)_4$ (**I**) получают р-цией $SiCl_4$ (**II**) с безводн. C_2H_5OH в паровой фазе. Компоненты (17 *г/мин* паров II при 60—65°, 18,4 *г/мин* паров C_2H_5OH при 82—85°, молярное соотношение I : II=1 : 4) вводятся на высоте ~35 *см* в вертикальную стеклянную трубку (длина 1 *м*, диам. 40 *мм*) с внешним электрич. обогревом, заполненную кольцами Рашига. Верхний конец трубки, через который отводится образующийся HCl-газ, присоединен к обратному холодильнику, продукты р-ции собираются в колбу, присоединенную к нижнему концу трубки. Оптимальный температурный режим: на высоте $^2/_3$ от общей длины трубки 73—76°, на месте ввода компонентов 70—90°, на нижнем конце 110—130°. Неочищ. продукт содержит оптимально 82,1% I,

7% II и 10,2% полимерных этилсиликатов. Выход I 82%, производительность установки 1120 *г* I в 1 час. Приведена схема установки. Г. В.

66141. Производство тетраэтоксисилана. Надаши (A tetraetoxiszilán előállítása. Nádasy Miklós), Vegyipari kut. int. közl., 1953, **1**, 103—112 (венг.; рез. русс., англ.)

Тетраэтоксисилан (I) получали по способу Воронкова и Долгова (Ж. прикл. химии, 1951, **24**, 93), но стадию обезвоживания 96%-ного C_2H_5OH (II) исключали, применяя технич. абс. II (содержание II 99,8%, d^{15}_4 0,7940), сушка последнего над Ca не приводит к увеличению выхода. Выгодней брать стехиометрич. кол-во II. В начале прибавления $SiCl_4$ (до $^1/_3$ от требуемого кол-ва) образующийся HCl растворяется в II. Повышение скорости прибавления $SiCl_4$ увеличивает выход I. В процессе р-ции скорость прибавления I приходится уменьшать вследствие сильного выделения HCl. После прекращения добавления $SiCl_4$ массу кипятят 0,5—1 час. При 160—170° перегоняется ~72% продукта. Фракцию с т. кип. 82—160° можно использовать повторно. Изменение методики повышает выход I до 89—90% вместо 80—82%. Г. Ю.

66142. О перспективах увеличения производительности сероуглеродных заводов. Смуров В. С., Аранович Б. С., В сб. Искусств. волокно, 1955, № 10, М. 5—13

Рассмотрены методы увеличения производительности сероуглеродных з-дов, в том числе применение серы 1 и 2-го сортов, удаление влаги и летучих из угля, равномерный прогрев при 900—950° зоны р-ции, непрерывное и рациональное питание реторт и др. Н. К.

66143. Опыт применения катализатора в производстве сероуглерода. Аранович Б. С., Богданова-Березовская И. В., Смуров В. С., Фельдман Ю. А. В сб. Искусств. волокно, № 10, М., 1955, 29—40

Проведенное в лабор. условиях исследование показало, что предварительная пропитка древесного угля р-ром Na_2CO_3 повышает скорость образования CS_2 из C и S на 70%. Добавка 2% Na_2CO_3 к древесному углю перед загрузкой в промышленные реторты повысила съем неочищ. CS_2 на 10%. При применении медногорской серы 3-го сорта благодаря связыванию содой As_2S_3 в шлаках обнаружен As_2S_3 в кол-ве >40%, что вызывает необходимость защиты внутренней поверхности и пода реторт от коррозии. При работе на сере 1 и 2-го сорта защита не требуется. Н. К.

66144. О взаимосвязи между строением и свойствами алкилбензолсульфонатов, нормальная или разветвленная алкильная цепь которых содержит до 18 атомов С. I. Грисс (Über die Beziehungen zwischen der Konstitution und den Eigenschaften von Alkylbenzolsulfonaten mit jeweils einer geraden oder verzweigten Alkylkette bis zu 18 Kohlenstoff-Atomen. I. Grieß W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 1, 24—32 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследованы растворимость (в воде, спирте и $CHCl_3$), гигроскопичность, крит. конц-ии мицеллообразования, понижение поверхностного натяжения водн. р-ров, смачивающая, пенообразующая и моющая способности ряда чистых алкилбензолсульфонатов Na с нормальной и разветвленной алкильной цепью и некоторых бинарных смесей их в мол. соотношении 1 : 1. Результаты исследований приведены в виде таблиц и диаграмм. Описаны методики проведения опытов. Я. К.

66145. Криометрические исследования пиридиновых фракций, получаемых при фракционированной перегонке 2-пиколина. Свентославский В., Цехомская Р., Бюл. Польск. АН, 1955, Отд. 3, **3**, № 1, 33—36

Криометрическим методом исследованы фракции пиколиновых оснований, получаемые при периодич. перегонке технич. 2-пиколина (I) на лабор. колонне. Для этой цели свободные основания превращались в их хлоргидраты, которые обезвоживались и освобождались от избытка HCl нагреванием до кипения. Для устранения ошибки, возникающей вследствие переохлаждения, определялась т-ра исчезновения кристаллов (t_1), а не т-ра замерзания. Приведены t_1 для хлоргидратов пиридина (137,5°), I (78°), 3-пиколина (85°), 4-пиколина (161°) и 2,6-лутидина (238°), кривая разгонки технич. I (основная фракция имеет т. кип. 129—129,5°) и кривая изменения t_1 для фракций, собираемых при перегонке. На кривой изменения t_1 имеется 2 минимума, что отвечает образованию двух двухкомпонентных эвтектик. Первая образована хлоргидратами пиридина и I, вторая хлоргидратами I и 2,6-лутидина. Фракция с т. кип. 129—129,5° (t_1 78°) является чистым I. Фракции, содержащей пиррол, не обнаружено. И. Г.

66146 П. Получение галоидсодержащих алифатических соединений. Миллер (Preparation of halo aliphatic compounds. Miller William T.). Пат. США 2716141, 23.08.55

Сполна галоидированные бутаны, содержащие ⩾4 атомов F, причем ⩾2 из них должны находиться на обоих концах цепи, и имеющие ⩾1 атома галоида, отличного от F (в частности, Cl), у каждого атома C, а в качестве остальных заместителей F, Cl или насыщ. перфтор- и перфторхлоргруппы, имеющие <3 атомов C, получают р-цией F_2 со сполна галоидированным олефином, имеющим ⩽8 атомов C, содержащим в качестве заместителей только F и Cl, и несущим атом F у двойной связи. Приведена схема аппарата. Л. Г.

66147 П. Хлорирование 1,1-дихлорэтана. Конрад (Chlorination of 1,1-dichloroethane. Conrad Franklin) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2725412, 29.11.55

Усовершенствованный способ произ-ва трихлорэтилена и тетрахлорэтилена состоит в р-ции газообразной смеси Cl_2 (1,5—3,5 моля) с 1,1-дихлорэтаном (1 моль) при т-ре >350°. Период р-ции должен длиться ⩽10 сек. Б. Ф.

66148 П. Способ получения галоидфторэтиленов (Procédé de préparation d'halogénofluoréthènes) [Wacker Chimie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1082142, 27.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1213 (франц.)]

Водородсодержащие галоидфторэтаны дегидрогалоидируют щел. агентами в присутствии воды и эмульгирующего вещества. Я. К.

66149 П. Видоизмененный способ получения изопропилового спирта с применением слабой кислоты. Эймик (Modified weak-acid isopropanol process. Amick E. H.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 715483, 15.09.54 [Petroleum, 1955, **18**, № 1, 27 (англ.)]

Непрерывный способ получения изопропилового спирта (I) прямой гидратацией пропилена (II). В зоне адсорбции II поглощается в противотоке 65—68% H_2SO_4; отделенный кислый экстракт, содержащий на 1 моль H_2SO_4 0,6—1,5 молей II или его производных, переводят в зону отпаривания под давл. 400—600 *мм* рт. ст., откуда выводят гидратированный дистиллат, содержащий 3—20 вес.% производных II. Из дистиллата выделяют I, а в кислом экстракте поглощается новая порция II. Е. П.

66150 П. Способ удаления щелочных примесей, растворенных в безводных жидкостях. Рольфе, Францен, Клопфер (Verfahren zur Entfernung basisch reagierender gelöster Stoffe aus nichtwäßrigen Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen.

XUM

Rohlffs, Franzen, Klopfer) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 4996, 8.09.54

Растворенные в безводн. органич. жидкостях (спиртах, эфирах, углеводородах и т. п.) щел. примеси (NH_3, амины и т. д.) могут быть удалены обработкой указанных жидкостей ионообменными (сульфоугольными или фенолформальдегидными) смолами. Этим путем одновременно удаляются и окрашивающие примеси. Отработанные смолы регенерируются обработкой их жидкостями с кислой р-цией. Л. Р.

66151 П. Способ получения простых диэфиров, являющихся противопенными агентами. Бэрд, Макартур, Джонс (Anti-foam agents. Baird William, Macarthur Arthur, Jones Kenneth H.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 513299, 31.05.55

1 моль октадекандиола-1,12 с прямой цепью атомов С вводят в р-цию с 18—25 молями окиси этилена в присутствии щел. катализатора при 100—200°. Б. Ф.

66152 П. Способ получения ненасыщенных циклических ацеталей и кеталей. Орт (Verfahren zur Herstellung ungesättigter cyclischer Acetale und Ketale. Orth Hans) [Dynamit-Actien-Ges. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 927332, 505.55

Ненасыщенные циклич. ацетали и кетали с 1 или 2 семициклич. двойными связями получают отщеплением галоидоводорода от галоидированных ацеталей и кеталей. Это отщепление проводят прибавлением по частям при размешивании твердого КОН или NaOH к галоидированным ацеталям или кеталям, предварительно нагретым до 150—160°; тотчас по окончании р-ции полученные ненасыщ. ацетали и кетали отделяют перегонкой с водяным паром. 1215 *г бис*-(1-хлорпропандиол-2,3-ацеталя) глиоксаля в сосуде из Ni или Cu нагревают до 160° и при хорошем размешивании в течение 30 мин. прибавляют 1115 *г* технич. 85%-ного КОН, т-ра поднимается до 175—180°, по затухании р-ции нагревают еще 20—35 мин. при 150—160° и отгоняют с водяным паром *бис*-2,2'-(4-метилендиоксолан) ф-лы $[-CHOCH_2C(O)=CH_2]_2$ выход 75—85%, т. кип. 96—98°/12 *мм*, стабилизируемый прибавлением ~0,5% гидрохинона. Аналогично из *бис*-(1-хлорпропандиол-2,3-диацеталя) глутарового диальдегида получают пропан-1,3-*бис*-2',2''-(4-метилендиоксолан), выход 70—75%, т. кип. 141—143°/12*мм*; из 1-хлорпропандиол-2,3-кеталя циклогексанона — 4-метилен-2,2-циклогексилидендиоксолан, выход 75—80%, т. кип. 75—75,5°/14—15 *мм*. Полученные ацетали и кетали, вследствие высокой реакционности их двойной связи, особенно пригодны для применения в процессах полимеризации и полиприсоединения. В. У.

66153 П. Производство безводного формальдегида. Шнайзер, Фишер (Production of anhydrous formaldehyde. Schnizer Arthur W., Fisher Gene J.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2714616, 02.08.55

Безводный CH_2O получают, пропуская пары триоксана над H_3PO_4 при 200—240°. Б. Ф.

66154 П. Производство кетенов. Тайлер (Production of ketenes. Tyler Douglas L.) [Courtaulds Ltd]. Канад. пат. 511782, 12.04.55

Кетены получают термич. разложением кетонов, напр., ацетона, в реакторе из жароупорной стали, содержащей Cr и Ni. При этом к кетону для значительного уменьшения отложения угля на стенках реактора добавляют по крайней мере одно в-во, содержащее S и являющееся жидким при т-ре ~20° (напр., CS_2), в кол-ве, соответствующем ~0,1% S, считая на вес кетона. Приведена схема процесса. Б. Ф.

66155 П. Алифатические кислоты (Aliphatic acids) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd., and The Distillers Co.]. Австрал. пат. 165607, 27.10.55

Алифатические к-ты, в частности CH_3COOH, получают окислением в жидкой фазе газом, содержащим O_2, углеводородной парафиновой фракции, содержащей углеводороды с 4—8 атомами С, причем ⩾40 вес.% этой фракции составляют парафины с 6—8 атомами С, из которых в свою очередь ⩾40 вес.% имеют по крайней мере одну боковую метильную группу; верхний предел кипения упомянутой фракции должен быть ⩽100°. Г. М.

66156 П. Способ получения акриловой кислоты. Шмиц-Йостен (Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure. Schmitz-Josten Robert) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 929368, 27.06.55

β,β'-Дициандиэтиловый эфир (I) и (или) побочные продукты, образующиеся при получении I из акрилонитрила и водн. едкой щелочи, нагревают при т-ре >120° (предпочтительно 160—180°) в присутствии водн. H_2SO_4 (⩾2 молей H_2SO_4 и ⩾3 молей воды на 1 моль I). Во избежание полимеризации акриловой к-ты (II) р-цию проводят в присутствии $CuSO_4$ или другого стабилизирующего агента при непрерывной отгонке образующейся II, напр. с водяным паром. 3 *л* 77%-ной H_2SO_4, содержащей растворенный $CuSO_4$ и полученной смешением 100 *кг* 78%-ной H_2SO_4 с р-ром 150 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 *л* воды, нагревают в перегонном кубе емк. 130 *л* до 160—170°, после чего в течение 5—6 час. добавляют 8 *кг* I и 8 *л* указанной 77%-ной к-ты, держа т-ру смеси на уровне 170—175°. Одновременно через смесь пропускают водяной пар со скоростью ~1 *кг/час* и отгоняют II через медный холодильник (во избежание полимеризации). При этом впуск водяного пара регулируют так, чтобы II перегонялась в виде 60%-ной к-ты. После добавки всего кол-ва I и к-ты продолжают отгонку II до получения дистиллата с содержанием II <30%. Этим путем получают 16,6 *кг* 50%-ной водн. II, что соответствует выходу 89% от израсходованного I. Следы Cu легко удаляют с помощью катионита. Приведена методика получения I. Я. К.

66157 П. Получение алкокси-δ-лактонов реакцией α-замещенного акролеина со спиртами. Томпсон (Reaction of α-substituted acroleins with alcohols to form alkoxy-β-lactones. Thompson Benjamin) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2725387, 29.11.55

Замещенные δ-валеролактоны получают конденсацией метилакролеина и спирта в практически безводн. условиях и в присутствии катализатора, имеющего основные свойства, с последующей перегонкой конденсата в присутствии того же катализатора. Б. Ф.

66158 П. Присоединение производных хлорированной уксусной кислоты к олефинам. Хараш, Эрри (Addition of chlorinated acetic acid derivatives to olefins. Kharasch Morris S., Urry Wilbert H.) [United States Rubber Co.]. Канад. пат. 511287, 22.03.55

Продукты присоединения хлорангидридов ди- или трихлоруксусной к-ты к олефинам ф-лы $RCH=CH_2$ (R — насыщ. углеводородный радикал с 1—6 атомами С) получают р-цией указанных в-в в присутствии каталитич. кол-в перекисных соединений, причем на 1 моль олефина берут ⩾1 моля хлорангидрида ди- или трихлоруксусной к-ты. Из трихлорацетилхлорида и октена-1 получен хлорангидрид α,α,γ-трихлоркаприловой кислоты. И. Ш.

66159 П. Получение β-аминокарбоновых кислот реакцией аммиака с β-лактонами. Грешам, Шейвер (Preparation of beta-amino carboxylic acids by the reaction of ammonia with beta-lactones. Gres-

XUM

ham Thomas L., Shaver Forresf W.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 513939, 21.06.55

β-Аминокарбоновые к-ты ф-лы $H_2NCRR'CR''R'''$-COOH (R,R',R'',R''' — H, алкил, циклоалкил, арил, содержащие 1—6 атомов C) получают прибавлением NH_3 к р-ру β-лактона ф-лы $\overline{OCRR'CR''R'''CO}$ в устойчивом по отношению к воде жидком органич. р-рителе при повышенной т-ре и давлении, достаточном для того, чтобы р-ритель оставался жидким. Указанный р-ритель, имеющий меньшую степень ионизации, чем NH_3, содержит 1—12 атомов C и не менее 1 атома элемента с атомным номером >6, но <9; этот атом связан только с одним атомом C. Добавлением NH_3 при 0—50° к р-ру β-пропиолактона в спирте с 1—12 атомами C (например, *трет*-C_4H_9OH) или ацетонитриле получают β-аланин, который отделяют от реакционной смеси. И. Ш.

66160 П. **Способ получения продуктов взаимодействия метилформамида с формальдегидом. Штро, Хаберланд** (Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten aus Methylformamid und Formaldehyd. Stroh Rudolf, Haberland Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 923485, 14.02.55

Реакцией метилформамида (I) с CH_2O или выделяющими CH_2O в-вами, напр. параформальдегидом (II), получают N-оксиметил-N-метилформамид и метилен-*бис*-метилформамид (III); при этим, в случае получения III, по крайней мере 2-ю стадию р-ции проводят в присутствии кислых конденсирующих средств: H_2SO_4, H_3PO_4, $AlCl_3$ или органич. сульфокислот. 295 вес. ч. I и 90 вес. ч. II нагревают в автоклаве 10 мин. при 150°; полученный прозрачный почти бесцветный р-р смешивают с 1 вес. ч. конц. H_2SO_4 и 200 вес. ч. толуола (IV) и отгоняют реакционную воду, в виде азеотропа с IV, остаток нейтрализуют мелом и перегонкой в вакууме выделяют 29 вес. ч. I и 259,8 вес. ч. III, выход 88,7% (считая на израсходованный I), т. кип. 175—176°/16 *мм*. При применении вместо H_2SO_4 *n*-толуолсульфокислоты или $AlCl_3$ выход III также хороший. 59 вес. ч. I и 30 вес. ч. II смешивают с 0,1 вес. ч. водн. 40%-ного KOH и 100 вес. ч. IV, нагревают 10 мин. с обратным холодильником при 150°; после чего прибавляют 0,5 вес. ч. конц. H_2SO_4, 59 вес. ч. I и 100 вес. ч. IV, удаляют реакционную воду в виде азеотропа с IV, остаток нейтрализуют мелом и перегонкой выделяют 26 вес. ч. I и 92,4 вес. ч. III, выход 91,2%. Благодаря различной растворимости в III ароматич., гидроароматич. и алифатич. углеводородов, III применяют для разделения этих в-в, а также в качестве пластификатора и средства, вызывающего набухание. В. У.

66161 П. **Способ получения оксимов. Кар** (Sätt att framställa oximer. Kahr K.) [Inventa A.-G. für Forschung & Patentverwertung]. Швед. пат. 146038, 6.07.54

Первичные амины, содержащие аминогруппу при первичном или вторичном атоме C, обрабатывают H_2O_2 в присутствии катализатора — соли к-ты, содержащей V, Mo или U. Б. Ф.

66162 П. **Способ каталитического получения первичных аминов** (Procédé d'obtention catalytique d'amines primaires) [Ruhrchemie A.-G.]. Франц. пат. 1080359, 8.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 984 (франц.)]

Пары соответствующего алифатич. спирта пропускают с избытком NH_3, предпочтительно при 360—420°, над катализатором, в основном состоящим из Fe или окислов Fe, после чего отделяют избыточный NH_3 и продукт р-ции в жидком состоянии, предпочтительно при 100 и 130° и 100 — 150 *ат*, пропускают над катализатором гидрирования, предпочтительно над неподвижным Ni-катализатором. Я. К.

66163 П. **Выделение цианистого водорода. Крейтон** (Recovery of hydrocyanic acid. Creighton Robert H. J.) [Shawinigan Chemicals Ltd.]. Пат. США 2723184, 8.11.55

В способ получения HCN (I) термич. дегидратацией формамида (II), при котором полученную I конденсируют и отделяют от других продуктов р-ции в форме жидкой I, вводят дополнительную стадию поглощения паров I из отработанных газов жидким II. Для этого отработанные газы пропускают через ряд поглотительных башен (ПБ), орошаемых противотоком жидким II, который затем возвращают в процесс для термич. дегидратации. При этой обработке содержание I в отработанных газах при пропускании через систему из 2-х ПБ падает до 0,7—1,4 об.% (вместо 15 об.% при отсутствии поглощения), а потеря I в отработанных газах составляет 0,14—0,46%, считая на II. Кол-во II, вводимого для поглощения I, составляет 298—587 ч. в 1 час, причем жидкость в 1-й ПБ циркулирует со скоростью 1350 ч. в 1 час, кол-во I, содержащееся в II, возвращаемом в процесс, составляет 2,3—4,1% от веса II. Приведена схема процесса. В. У.

66164 П. **Получение дициана. Хюмер** (Production of dicyan. Huemer Hans) [Deutsche Gold- und Silber-Scheidenanstalt Vormals Roessler]. Пат. США 2723185, 8.11.55

Дициан (I) получают р-цией ClCN в газовой фазе с ненасыщ. алифатич. углеводородами (C_2H_4) при т-ре $>150°$ (200—250°) в присутствии хлоридов металлов (Cu_2Cl_2) в качестве катализаторов. 30 *л/час* ClCN и 90 *л/час* C_2H_4 пропускают при 200—250° через трубку из нержавеющей стали (диам. 35 *мм*), содержащую 500 *мл* катализатора, полученного пропиткой насыщ. р-ром 24 *г* Cu_2Cl_2 в конц. HCl формованного, активированного паром угля. При быстром охлаждении реакционной газовой смеси до —70° получают смесь $C_2H_2Cl_2$ и I, содержащую небольшое кол-во растворенного C_2H_2. Фракционной перегонкой смеси выделяют I и $C_2H_2Cl_2$ с выходами $\sim$70%. В. У.

66165 П. **Производство акрилонитрила. Цейшке** (Preparation of acrylonitrile. Zeischke Wolfgang M.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 511732, 12.04.55

Акрилонитрил получают, прибавляя этиленциангидрин при т-ре, достаточной для его дегидратации (180—240°), к HCOONa, взятому в качестве катализатора дегидратации, в присутствии в-ва, предотвращающего вспенивание. Б. Ф.

66166 П. **Производство чистого адипонитрила. Грубеш, Шлихтинг** (Production of pure adiponitrile. Hrubesch Adolf, Schlichting Otto) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2711991, 28.06.55

Усовершенствован метод выделения чистого адипонитрила из реакционной смеси, полученной действием избытка NaCN на 1,4-дихлорбутан при 180—190°, путем добавления к ней при 40—100° 50%-ного р-ра H_3PO_4, H_2SO_4 или HCl в кол-ве, не превышающем необходимое для связывания выделяющимся при этом HCN всего 1-цианциклопентанон-2-имида, присутствующего в смеси. После перемешивания в течение 1—2 час. отгоняют чистый адипонитрил. И. Ш.

66167 П. **Способ получения нитрилов метилен-*бис*-аминокарбоновых кислот. Лоц** (Verfahren zur Herstellung von Methylen-*bis*-aminocarbonsäurenitrilen. Lotz Rudolf) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 923065, 3.02.55

Нитрилы метилен-*бис*-аминокарбоновых к-т общей ф-лы $CH_2[NHCH_2CH(CN)R]_2$ (R — H, CH_3 или Cl) получают р-цией акрилонитрила или его производных, замещ. в α-положении CH_3 или галоидом, с CH_2O и NH_3 в газовой фазе при т-ре до 400° (преимущественно

ХИМ

350—380°). Р-цию можно проводить с применением, вместо CH_2O в-в, отщепляющих CH_2O (напр., параформальдегида или гексаметилентетрамина), а также в присутствии катализаторов (BPO_4, Al_2O_3, ZnO, глиняных черепков или их смесей). 240 *г* акрилонитрила и 220 *г* 35%-ного р-ра CH_2O (или 100 *г* CH_2O, полученного расщеплением параформальдегида нагреванием при 135—180°) в течение 3—5 час. по каплям вводят в электрич. печь (длина 1,5 *м*), нагреваемую до 350—400°; в качестве катализатора применяют смесь BPO_4 и Al_2O_3, нанесенную на сетку, помещенную внутри печи. Одновременно в печь вводят NH_3 со скоростью 25 *л/час*. Через 5 час. в приемнике собирают масло, перегонкой которого при 140°/10 *мм* выделяют метилен-*бис*-(β-аминопропионитрил), 114 *г* α-метакрилонитрила. 900 *г* 35%-ного CH_2O и ~25 *л/час* NH_3 в течение 5 час. пропускают через печь, наполненную BPO_4—Al_2O_3 - катализатором при ~350°; через 5 час. собирают продукт и перегонкой его при ~150°/10 *мм* выделяют метилен-*бис*-(β-амино-α-метилпропионитрил). Аналогично из 90 *г* α-хлоракрилонитрила получают метилен-*бис*-(β-амино-α-хлорпропионитрил), т. пл. 156° (из CH_3OH). Полученные нитрилы пригодны в качестве промежуточных продуктов для получения пластич. масс. В. У.

66168 П. Изоцианаты и способ их производства. Кропа, Найкуист (Isocyanates and method of making the same. Kropa Edward L., Nyquist Arthur S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 510657, 8.03.55

Изоцианаты ф-лы $CH_2{=}CHRN{=}C$ (R — 2-валентный ароматич. радикал), винильная и изоцианатная группы которых связаны с ароматич. ядром, получают р-цией $COCl_2$ и $CH_2{=}CHRNH_2$ в жидкой среде, инертной по отношению к реагентам, при т-ре от —10° до т-ры кипения реакционной массы. Можно получать фенилизоцианаты, имеющие CH_3-группу в положении 2 или 3, $CH_2{=}CH$-группу в положении 5 или 6. Синтезирован 2-метил-5-винилфенилизоцианат. И. Ш.

66169 П. Способ превращения О-ацетилацетоуксусного эфира в С-ацетилацетоуксусный эфир (Procédé de transposition de l'O-acétyl-acétylacétate d'éthyle en C-acétylacétylacétate d'éthyle) [Wacker-Chemie G. m.b.H.]. Франц. пат. 1085195, 28.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 98 (франц.)]

О-Ацетилацетоуксусный эфир в чистом виде или в смеси с С-ацетилацетоуксусным эфиром тщательно смешивают с K_2CO_3 при низкой т-ре, предпочтительно 30—35°, в отсутствие р-рителя или суспендирующего агента. Я. К.

66170 П. Получение кетокарбоновых кислот и их производных. Ладд (Preparation of keto-carboxylic acids and their derivatives. Ladd Elbert C.) [United States Rubber Co.]. Канад. пат. 515108, 26.07.55

Мономерные низшие диалкильные эфиры α-алканоилянтарной к-ты ф-лы $R'OOCCH_2CH(COR)COOR''$, где R, R' и R'' — низшие алкилы, получают нагреванием до 60—100° 1 моля диалкильного эфира малеиновой или фумаровой к-ты с 1—20 молями алифатич. альдегида нормального строения, в присутствии органич. перекиси и под действием актиничного облучения. Р-цией 1 моля диэтилмалеата с 10 молями *н*-масляного альдегида в присутствии перекиси бензоила получают диэтиловый эфир α-бутироянтарной к-ты. И. Ш.

66171 П. Способ получения α-окси-β,β-диметил-γ-оксибутириламида. Опферман (Verfahren zur Herstellung von α-oxy-β,β-dimethyl-γ-oxy-butyrylamid. Opfermann Adolf Christian Joseph). Пат. ФРГ, 907891, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 17, 3965 (нем.)].

Реакцией α-окси-β, β-диметил-γ-бутиролактона с сухим NH_3 в отсутствие р-рителя, лучше при охлаждении, получают α-окси-β,β-диметил-γ-оксибутириламид, т. пл. 123—124°. В. У.

66172 П. Очистка N-(β-аланил)-2-аминоэтилмеркаптана. Кинг (Purification of beta-aletheine. King Tsoo E.) [Research Corp.]. Канад. пат. 512326, 26.04.55

В производственном методе получения N-(β-аланил)-2-аминоэтилмеркаптана (β-алетеина) восстановительным расщеплением N-замещ. β-аланил-2-аминоэтилдисульфида продукт р-ций растворяют в спирте, р-р обрабатывают щавелевой к-той и выделяют оксалат ф-лы $HSCH_2CH_2NHCOCH_2CH_2NH_2 \cdot (COOH)_2$. И. Ш.

66173 П. Способ получения солей галоидированных формамидинов. Лехер, Косłоский (Haloformamidine salts and method of preparation. Lecher Hans Z., Kosloski Clement L.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2727922, 20.12.55

Вещества общей ф-лы $H_2NC(X){=}NH \cdot HNO_3$, где X — Cl или Br, получают, обрабатывая р-р хлоргидрата соответствующего галоидированного формамидина азотной кислотой. Б. Ф.

66174 П. Способ получения аминосульфокислот (Procédé de préparation d'acides aminosulfoniques.) [Ruhrchemie A.-G.]. Франц. пат. 1078186, 16.11.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 981 (франц.)]

Хлоргидраты алифатич. аминов обрабатывают при актиничном освещении в присутствии хлорированных углеводородов, в частности CCl_4, и предпочтительно в виде р-ра или суспензии в CCl_4, газами, содержащими Cl_2 и SO_2. После отделения р-рителя и SO_2Cl_2 продукты сульфохлорирования гидролизуют водой в соответствующие аминосульфокислоты, которые выделяют упариванием р-ра и осаждением абс. C_2H_5OH. Я. К.

66175 П. Получение β-метилмеркаптопропионового альдегида. Пирсон, Тишлер (Preparation of β-methylmercaptopropionaldehyde. Pierson Earl H., Tishler Max) [Merck & Co.]. Канад. пат. 509274, 18.01.55

β-Метилмеркаптопропионовый альдегид получают нагреванием CH_3SH с акролеином в присутствии $(CH_3S)_2Hg$, $(CH_3COO)_2Cu$, перекиси бензоила или гидрохинона при атмосферном давлении и т-ре ниже т-ры кипения акролеина. Я. К.

66176 П. Получение меркаптопропионовой кислоты. Анагностопулос (Preparation of mercaptopropionic acids. Anagnostopoulos Constantine E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2727065, 13.12.55

α-Окси-β-меркаптопропионовую к-ту получают р-цией тиосульфата щел. металла с α-окси-β-хлорпропионовой к-той с последующ. подкислением реакцион. смеси. Б. Ф.

66177 П. Способ получения тиоэфирдикарбоновых кислот в виде их солей со щелочными металлами. Реппе, Фридерих, Лайб (Verfahren zur Herstellung von Thioätherdicarbonsäuren in Form ihrer Alkalisalze. Reppe Walter, Friederich Herbert, Laib Hienrich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 917247, 30.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 17, 3963 (нем.)]

Соли тиоэфирдикарбоновых к-т получают нагреванием γ- или δ-тиолактонов с лактонами или солями оксикарбоновых к-т, полученными р-цией лактонов с р-рами щелочей, под давлением при ~120—300°, в присутствии не менее эквивалентного кол-ва водн. р-ра щелочи. Из γ-бутиротиолактона и бутиролактона в водн. р-ре NaOH нагреванием 10 час. под давлением при 220° получают γ, γ'-тиодимасляную к-ту, выход 91%, т. пл. 97—99°; из β-пропиолактона и γ-бутиротиолактона — этилпропилсульфид-β,γ'-дикарбоновую к-ту, выход 87%, т. пл. 91—93°, кислотное число 580. Полученные в-ва применяют в качестве полупродуктов для пластификаторов и пластич. масс. В. У.

66178 П. Получение *бис*-(2-карбоксиалкил)-сульфонов. Фредерик (Preparation of *bis*-(2-carboxyalkyl) sulfones. Frederick Marvin R.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 509258, 18.01.55

Алифатические β-лактоны обрабатывают р-ром водорастворимого гипосульфита в полярном р-рителе: получают р-р соли к-ты общей ф-лы: $S_2O_4(CR_2CR_2COOH)_2$ (R—H или алкил), который подкисляют и нагревают. В частности, *бис*-(2-карбоксиэтил)-сульфон ф-лы: $S_2O_4(CH_2CH_2COOH)_2$ получают обработкой 2 молей β-пропиолактона при т-ре от —10 до +35° водн. р-ром 1 моля гипосульфита щел. металла или Zn с последующим нагреванием реакционной смеси до кипения после подкисления (в случае ZnS_2O_4 применяют конц. HCl). Я. К.

66179 П. Способ получения нейтральных эфиров фосфорной кислоты (Procédé de production d'esters neutres de l'acide phosphorique) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1083142, 5.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 97 (франц.)]

Триэфир фосфорной к-ты обрабатывают водн. р-ром гипохлорита. Я. К.

66180 П. Алкилтиофосфорилтрифосфаты и способ получения их. Ламбрек (Alkyl thiophosphoryltriphosphate esters and process. Lambrech Joseph A.) [Union Carbide Canada Ltd.]. Канад. пат. 509338, 18.01.55

Гексаметилтиофосфорилтрифосфат и бутилтиофосфорилтрифосфат получают действием тиофосфорилтригалогенида на $(CH_3)_3PO_4$ или $(C_4H_9)_3PO_4$ при т-ре, достаточно высокой для того, чтобы метил- или бутилгалогенид улетучивались из реакционной смеси. Патентуются эфиры общей ф-лы $SP[OPO(OR)_2]_3$, где R — алифатич. группа с 1—4 атомами С, в частности гексапропилтиофосфорилтриофосфат. Я. К.

66181 П. Способ получения алюминийуглеводородов, в особенности алюминийтриалкилов, наряду с криолитом. Циглер, Кёстер (Verfahren zur Herstellung von Aluminiumkohlenwasserstoffen, insbesondere-Trialkylen, neben Kryolith. Ziegler Karl, Köster Roland). Пат. ФРГ 934649, 3.11.55

Al-углеводороды (в особенности, Al-триалкилы), наряду с криолитом получают по пат. ФРГ 921450 (РЖХим, 1956, 52100) с тем отличием, что образующийся при термич. разложении продуктов р-ции Al-углеводород возможно быстрее удаляют из реакционной смеси. Удаление Al-углеводородов проводят отгонкой в вакууме или разложением промежуточного продукта и удалением Al-углеводорода пропусканием перегретых инертных газов или паров. Разложение можно проводить также непрерывным путем. В кипящую суспензию 2,8 *кг* сухого тонкорастертого технич. NaF в 6 *л* C_6H_5Cl в течение 30 мин. вводят 4,2 *г* $(C_2H_5)_2AlCl$, при этом выключают внешний обогрев, затем размешивают еще 10 час. при кипении, отгоняют при 10—20 *мм* рт. ст. C_6H_5Cl и перегонкой в токе N_2 при т-ре до 230°/1 *мм* в конце отгонки (или отгонкой с парами C_6H_6 перегретыми до 250—300°) выделяют $(C_2H_5)_3Al$, выход 97%. Аналогично получают $(CH_3)_3Al$, т. кип. 270—300°/10—20 *мм*, выход 95%. 1,2 *кг* тонкорастертого $NaAl(CH_3)_2F_2$ вносят в трубку (диам. 15 *см*, длина 1 *м*) с сетчатым дном, нагревают при 250—300° и пропускают пары пентана, перегретые до 250—300°; отгон охлаждают, пентан отгоняют и возвращают в цикл, в остатке получают $(CH_3)_3Al$, выход ~100%. $NaAl(CH_3)_2F_2$ получают нагреванием $(CH_3)_2AlCl$ с эквивалентным кол-вом NaF в C_6H_5Cl, после чего NaCl отфильтровывают, а остаток еще раз нагревают с таким же кол-вом NaF и отгоняют C_6H_5Cl. В. У.

66182 П. Получение циклогексена. Уитман (Preparation of cyclohexene. Whitman Gerald M.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 510341, 22.02.55

Циклогексен получают р-цией этилена (≥10 молей) с 1 молем бутадиена-1,3 при 100—300° и давл. ≥100 *ат* (100—2000 *ат*). Можно брать ~20 молей этилена на 1 моль бутадиена-1,3. Б. Ф.

66183 П. Способ получения циклопентенолонов. Мацуи (シクロペンテノロン類の製造法．松井正直), [住友化學工業株式會社, [Сумитомо кагаку Когё кабусики кайся]. Япон. пат. 5076, 23.07.55

β-Кетокарбоновые к-ты общей ф-лы RCH_2COCH_2COOH (R — алкил, алкилен, незамещ. или замещ. арил или гетероциклич. остаток) вводят в р-цию с производными глиоксаля общей ф-лы R'COCHO (R' — алкил или фенил) в присутствии диэтиламина (I) или пиперидина (II); полученные оксидикетоны общей ф-лы $RCH_2COCH_2\cdot CH(OH)COR'$ обработкой разб. щелочами подвергают циклизации с образованием циклопентенолонов общей ф-лы $OC-C(R)=C(R')-CH(OH)-CH_2$ (OC и CH_2 замкнуты в цикл). К смеси 29 *г* 3-оксо-*н*-валериановой к-ты и 105 *г* 17%-ного р-ра технич. метилглиоксаля (III) прибавляют 10 капель I и выдерживают 2 дня при 15°, причем происходит выделение CO_2. Прибавляют 0,5 *г* гидрохинона и 20 *г* 20%-ного водн. NaOH, встряхивают 7 час. при 15° в атмосфере N_2, прибавляют 6 *мл* лед. CH_3COOH, насыщают NaCl и извлекают 100 *мл* C_6H_6. Экстракт промывают 3 раза насыщ. водн. р-ром NaCl, на другой день фильтруют и отгоняют C_6H_6, повторной перегонкой выделяют 9,5 *г* 2,3-диметилциклопентен-2-ол-4-она-1, т. кип. 108—110°/0,29 *мм*, n^{26} *D* 1,5059. Аналогично из 32,5 *г* 3-оксо-*н*-капроновой к-ты, 105 *г* 17%-ного р-ра III в присутствии I получают 13 *г* 2-этил-3-метилциклопентен-2-ол-4-она-1, т. кип. 132—135°/1,3 *мм*, $n^{28,5}$ *D* 1,5082 (3,5-динитробензоат, т. пл. 126°); из 52 *г* 3-оксо-6-метилгептен-6-овой к-ты, 145 *г* 17%-ного р-ра III и II получают 20 *г* 2-изобутенил-3-метилциклопентен-2-ол-4-она-1, т. кип 121—126°/0,2 *мм*, n^{25} *D* 1,5120 (семикарбазон, т. пл. 208—209°); из 14,4 *г* 3-оксооктен-6-овой к-ты, 23,5 *г* 30%-ного р-ра III и I получают 6,9 *г* 2-(бутен-2'-ил)-3-метилциклогептен-2-ол-4-она-1, т. кип. 127—132°/0,5 *мм*, $n^{18,5}$ *D* 1,5096 (семикарбазон, т. пл. 208—209°); из 12,2 *г* 3-оксооктен-7-овой к-ты, 21 *г* 30%-ного р-ра III и I получают 5,5 *г* 2-(бутен-3'-ил)-3-метилциклопентен-2-ол-4-она-1, т. кип. 126—132°/0,5 *мм*, n^{18} *D* 1,5151 (семикарбазон, т. пл. 187°); из 33 *г* 5-(3',4'-метилендиоксифенил)-3-оксовалериановой к-ты, 37 *г* 30%-ного р-ра III, II и небольшого кол-ва спирта получают 2-пиперонил-3-метилциклопентен-2-ол-4-он-1, т. кип. 146—150°/0,22 *мм*, n^{23} *D* 1,5670. К смеси 64 *г* 3-оксогептен-6-овой к-ты (IV) и 145 *г* 25%-ного р-ра III прибавляют 20 капель I и оставляют стоять 2 дня при 15°, выделившееся масло извлекают 200 *мл* C_6H_6; экстракт промывают 3 раза насыщ. р-ром NaCl, фильтруют и перегонкой выделяют 52 *г* 3-оксинонен-8-диона-2,5, т. кип. 95—105°/1 *мм*, n^{17}*D* 1,4686. К полученному оксидикетону прибавляют 1 *г* гидрохинона и взбалтывают в атмосфере N_2 с 300 *г* 10%-ного р-ра NaOH в течение 1 часа при 15°, затем прибавляют 45 *мл* лед. CH_3COOH, насыщают NaCl и извлекают 200 *мл* C_6H_6, экстракт промывают 3 раза насыщ. р-ром NaCl, фильтруют и перегонкой выделяют 37 *г* 2-аллил-3-метилциклопентен-2-ол-4-она-1, т. кип. 120—125°/1,5 *мм*, n^{15} *D* 1,5162 (семикарбазон, т. пл. 210°). Аналогично из 48 *г* 5-фенил-3-оксовалериановой к-ты, 115 *г* 17%-ного р-ра III и II получают 20,2 *г* 3-окси-7-фенилгептандиона-2,5, т. кип. 158—161°/0,8 *мм*, n^{18} *D* 1,5331, из которого затем получают 9,3 *г* 2-бензил-3-метилциклопентен-2-ол-4-она-1, т. кип. 161—165°/0,15 *мм*, n^{21} *D* 1,5680 (семикарбазон, т. пл. 215—216°); из 91 *г* 5-(фурил-2')-3-оксовалериановой к-ты, 230 *г* 17%-ного

ХИМ

р-ра III и I получают 100 *г* 3-окси-7-(фурил-2′)-гептандиона-2,5, а из него 36,5 *г* 2-фурфурил-3-метилциклопентен-2-ол-4-она-1, т. кип. 144—150°/0,5 *мм*, n^{15} *D* 1,5352 (семикарбазон, т. пл 201—202°); из 23 *г* 5-(тетрагидрофурил-2′)-3-оксовалериановой к-ты, 56 *г* 17%-ного р-ра III и I получают 3-окси-7-(тетрагидрофурил-2′)-гептандион-2,5, а из него 2-тетрагидрофурил-3-метилциклопентен-2-ол-4-он-1, т. кип. 113—120°/0,1 *мм*, n^{19} *D* 1,5095; из 32 *г* IV, 26 *г* изопропилглиоксаля, 100 *мл* 60%-ного CH_3OH и I получают 2-метилдецен-9-ол-4-дион-3,6, а затем 13 *г* 2-аллил-3-изопропилциклопентен-2-ол-4-она-1, т. кип. 124—129°/3 *мм*, n^{25} *D* 1,4838; из 25,6 *г* IV, 26 *г* фенилглиоксальгидрата, 100 *мл* 60%-ного CH_3OH и I получают 2-окси-1-фенилоктен-7-ол-2-дион-1,4, а затем 2-аллил-3-фенилциклопентен-2-ол-4-он-1, т. кип. 155°—155°/0,5 *мм*, т. пл. 97°, n^{15} *D* 1,5998. В. У.

66184 П. Способ получения сложных эфиров и полиэфиров трициклодеканового ряда. Рёлен, Бюхнер, Фейхтингер, Мейс, Туммес (Verfahren zur Herstellung von Estern und bzw. oder Polyestern der Tricyclodekanreihe. Roelen Otto, Büchner Karl, Feichtinger Hans, Meis Josef, Tummes Hans) [Ruhrchemie Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 934889, 10.11.55

Сложные эфиры и полиэфиры трициклодеканового ряда получают р-цией трициклодеканметилола или диметилола с карбоновой к-той или р-цией трициклодеканмоно- или дикарбоновой к-ты со спиртом при нагревании в присутствии катализатора этерификации до окончания выделения воды. Р-цию проводят также в присутствии вспомогательных в-в, облегчающих удаление воды, напр., углеводородов или инертных газов. 750 *г* 95,5%-ного трициклодекандиметилола (I), 615 *г* лед. CH_3COOH, 6 *г* *n*-толуолсульфокислоты и 200 *мл* C_6H_6 кипятят 12 час. с водоотделителем до окончания отщепления воды; во время кипячения прибавляют еще 50 *мл* лед. CH_3COOH. Продукт р-ции промывают водой, р-ром соды и перегонкой выделяют 850 *г* диацетата I, т. кип. 170—175°/1,5 *мм*, d^{20} 1,110, n^{20} *D* 1,4879. Из 335 *г* 96%-ного I с 440 *г* *н*-масляной к-ты, 300 *мл* C_6H_6 и 6 *мл* конц. HCl получают 525 *г* ди-*н*-бутирата I, т. кип. 185—195°/0,8 *мм*, d^{20} 1,053, n^{20} *D* 1,4834. Аналогично получают эфиры I со стеариновой к-той, смесью алифатич. C_{15}-изокарбоновых к-т, фталевым ангидридом или адипиновой к-той. 100 *г* трициклодекандикарбоновой к-ты (II, т. пл. 160—187°) с 31 *г* этиленгликоля нагревают 20 час. при размешивании при 150° в атмосфере N_2, а затем 15 час. при 200°, отгоняют в вакууме воду и избыток этиленгликоля, в остатке получают эфир II, т-ра размягчения ~70°. Аналогично получают эфиры при нагревании II с глицерином или I. 100 *г* II растворяют в 50 *мл* CH_3OH и насыщают HCl-газом, после 1 часа кипячения перегонкой выделяют 75 *г* диметилового эфира II, т. кип. 143—146°/0,5 *мм*; аналогично получают диэтиловый эфир II, т. кип. 153—155°/0,3 *мм*, ди-*н*-бутиловый эфир II, т. кип. 186—189°/0,3 *мм*, d^{20} 1,050, n^{20} *D* 1,4800, ди-*н*-гексиловый эфир II, т. кип. 201—203°/0,1 *мм*. Продукты пригодны в качестве пластификаторов или смазочных масел, а также для получения пластич. масс и синтетич. волокон. В. У.

66185 П. Способ расщепления циклогексенилциклогексанона. Швенк (Verfahren zur Spaltung von Cyclohexenylcyclohexanon. Schwenk Ulrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 932966, 12.09.55

Циклогексенилциклогексанон расщепляют кипячением с ~45%-ной H_2SO_4 при нормальном давлении, причем образующийся циклогексанон непрерывно удаляют из реакционного пространства, преимущественно фракционной перегонкой с водяным паром. 400 *г* циклогексенилциклогексанона кипятят со смесью 250 *мл* конц. H_2SO_4 и 600 *мл* воды с насадочной колонной (высота 2 *м*), поддерживая в верхней части колонны т-ру 96—98°/760 *мм* при флегмовом числе 20, возвращая воду в колонну. Из отгона выделяют 300 *г* неочищ. 91%-ного циклогексанона, который промывают для удаления SO_2 р-ром соды; в колбе остается 100 *г* смолы. В. У.

66186 П. 1-окси-4-метокси-7-кето-13-метил-5,6,7,9,10,13-гексагидрофенантрен и способ его получения. Ньюхолл (1-hydroxy-4-methoxy-7-keto-13-methyl-5,6,7,9,10,13-hexahydrophenantrene and processes of preparing the same. Newhall William F.) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2720542, 11.10.55

Действием водн. р-ра к-ты на реакционную смесь, образующуюся при р-ции диметилового эфира гидрохинона с ангидридом янтарной к-ты в присутствии $AlCl_3$, получают β-(2-окси-5-метоксибензоил)-пропионовую к-ту, которая при восстановлении дает γ-(2-окси-5-метоксифенил)-масляную к-ту. Нагреванием последней с водн. H_2SO_4 получают 5-окси-8-метокситетралон-1, при р-ции которого с CH_3MgJ и последующем гидролизе образуется 1-окси-4-метокси-5-метил-7,8-дигидронафталин, дающий с OsO_4 в органич. р-рителе эфир осмиевой к-ты; гидролизом этого промежуточного в-ва получают 1,5,6-триокси-4-метокси-5,6,7,8-тетрагидронафталин, при нагревании которого с водн. минер. к-той образуется 5-окси-8-метокси-1-метилтетралон-2. Р-цией последнего с иодметилатом диэтиламинобутанона-2 в присутствии щел. конденсирующего агента синтезируют 1-окси-4-метокси-7-кето-13-метил-5,6,7,9,10,13-гексагидрофенантрен. И. Ш.

66187 П. 1,14-диметил-2-кетооктагидрофенантрен. Вудуорд (1,14-dimethyl-2-keto-octahydrophenanthrene. Woodward Robert B.) [Research Corp.]. Канад. пат. 511877, 12.04.55

1,14-диметил-2-кето-2,3,4,5,8,12,13,14-октагидрофенантрен получают, обрабатывая 1-формил-1-(β-пропионилэтил)-2-кето-10-метил-1,2,5,8,9,10-гексагидронафталин щел. конденсирующим агентом, напр. KOH, в среде водн. органич. растворителя. Б. Ф.

66188 П. Способ получения камфарной кислоты. Хейзель (Verfahren zur Herstellung von Camphersäure. Heisel Paul) [Lech-Chemie Gersthofen]. Пат. ФРГ 879097, 11.06.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4702 (нем.)]

Камфарную к-ту получают окислением при т-ре ⩾100° камфоры, борнеола, изоборнеола (или их смесей) HNO_3 в присутствии Hg или ее солей в качестве катализатора окисления. Выход 70—79%. Б. Ф.

66189 П. Способ отделения и получения нафтеновых кислот из содержащих их смесей. Вестерхофф, Франц (Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von Naphthensäuren aus naphthensäurehaltigen Gemischen. Westerhoff Heinrich, Franz Hermann) [Edeleanu G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 934887, 10.11.55

Нафтеновые к-ты выделяют из содержащих их смесей извлечением р-рами NH_3 в безводн. C_{1-3}-спиртах и разложением полученных NH_4-нафтенатов нагреванием с одновременной отгонкой р-рителя. Смазочное масло (d^{20} 0,923, вязкость 6,6° Энглера при 50°, число нейтр-ции 2,49 *мг* KOH на 1 *г* масла, зольность 0,019%) в два приема обрабатывают 1,5-кратным кол-вом ~3%-ного NH_3 в CH_3OH, после сильного перемешивания при 20° отстаивают и разделяют слои. Остаток от экстрагирования для удаления NH_3 нагревают до ~120° и получают рафинат, выход 97% (число нейтр-ции 0,03 *мг* KOH на 1 *г*, зольность 0,004%); и экстракт, число нейтр-ции 70 *мг* KOH на 1 *г*. Приведено еще 2 аналогичных примера. В. У.

66190 П. Способ производства оксимов восстановлением циклических нитропарафинов. Оттенхейм

(Process for manufacturing oximes by reduction of cyclic nitroparaffins. O t t e n h e y m J o h a n n e s H.) [De Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Канад. пат. 516484, 13.09.55

Оксимы получают р-цией р-ров циклич. нитропарафинов с сульфидами, образующимися непосредственно в р-ционной смеси, напр. при пропускании в нее H_2S и NH_3. Р-цию проводят в спиртовом р-ре. Циклогексаноноксим получают пропусканием H_2S в р-р нитроциклогексана и гидроокиси щел. или щел.-зем. металла. И. Ш.

66191 П. Получение ароматических и насыщенных алифатических соединений. В о р х и с, А д а м с (Preparation of aromatics and saturated aliphatics. V o o r h i e s A l e x i s Jr, A d a m s C l a r k E.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 513527, 7.06.55

Каталитический метод одновременного дегидрирования нафтенов в ароматич. соединения и гидрирования олефинов (за счет водорода нафтенов) в парафины состоит в совместном пропускании паров нафтенов (1 моль) и олефинов (3 моля) над активированным углем при 400—595°. В этом процессе образование газообразных продуктов расщепления реагентов и обугливание в-в минимально. Для получения смеси ароматич. и насыщ. алифатич. углеводородов разб. газообразную смесь нефтяных углеводородов, содержащую, в основном, нафтены и олефины, пропускают при 482—538° над активированным углем. И. Ш.

66192 П. Получение диарилэтанов. К р о п а, Н а й к у и с т (Preparation of diarylethanes. K r o p a E d w a r d L., N y q u i s t A r t h u r S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 512861, 17.05.55

Диарилэтаны получают конденсацией 1 моля винилацетата с не менее чем 2 молями соединения ряда бензола, имеющего хотя бы 1 атом Н, связанный с ароматич. кольцом, в присутствии катализатора алкилирования (H_2SO_4 или *n*-толуолсульфокислота). И. Ш.

66193 П. Реакция ацетилена с алкилзамещенными бензолами. С м о л и н (Reaction of acetylene with alkyl substituted benzenes. S m o l i n E d w i n M a r v i n) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2718533, 20.09.55

Метод получения парафинов, имеющих ⩾2 атомов С, один из которых несет 2 арильных заместителя, р-цией ацетилена с моно- или диалкилзамещ. бензолами усовершенствован путем проведения р-ции в присутствии смеси H_2SO_4, V_2O_5 и Na_2SO_4 в качестве катализатора. И. Ш.

66194 П. Способ получения 2,5-дифенил-1-гексена из α-метилстирола. Х о г с е д (Process for preparing 2,5-diphenyl-1-hexene from alpha-methylstyrene. H o g s e d M i l t o n J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2714621, 2.08.55

2,5-дифенил-1-гексен получают нагреванием α-метилстирола в присутствии ингибитора полимеризации под давлением при 200—400°. Б. Ф.

66195 П. Разделение дициандиалкиловых эфиров и сульфидов. М е д к а ф, С и с к о (Recovery of dicyanodialkyl ethers and sulfides. M a d c a l f E u g e n e C., S i s c o W i l l i a m B.) (American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 511137, 22.03.55

Соединения, плохо растворимые в воде, напр. ароматич. углеводороды, выделяют из их р-ров в в-вах ф-лы NCRXRCN (I) (X — элемент VI группы периодической системы, атомный номер которого ⩽16, напр., S; R — низший алкилен) смешением р-ров при 70—100° с таким кол-вом воды, которое было бы достаточно для растворения I. Образующийся водн. слой, содержащий I, отделяют от ненасыщ. соединения и охлаждают. Разделяют образующиеся при охлаждении слой воды и слой I. Процесс может быть непрерывным, если горячую воду вводят в контакт с р-ром противоточным методом. Приведена технологич. схема. И. Ш.

66196 П. Способ удаления галоида из галоидалкилированных ароматических углеводородов. Б и н а п ф л ь, Ш у к м а н (Verfahren zur Enthalogenierung von halogenalkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen. B i n a p f l J o s e f, S c h u c k m a n n G u s t a v v.) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 934589, 27.10.55

Галоид удаляют из галоидалкилированных ароматич. углеводородов (ГАУ) каталитич. восстановлением H_2 в щел. среде таким образом, что ГАУ непрерывно вводят в реакционную смесь при нагревании под давлением, однако не быстрее, чем происходит удаление галоида; р-цию лучше проводить в присутствии эмульгатора. В водн. р-р 172 *г* NaOH в 672 *г* воды, 5 *мл* продукта присоединения окиси этилена к касторовому маслу (в качестве эмульгатора) и 17 *г* восстановленного H_2 Ni-Al-Cr-катализатора при 80° и давл. H_2 100 *ат* вводят в течение 40 мин. 506 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ и гидрируют еще 10 мин. с повышением т-ры до 88°; после удаления водн. р-ра и катализатора перегонкой выделяют толуол, выход 95%. В отсутствие эмульгатора выход понижается до 94%, а длительность р-ции увеличивается до 120 мин. Аналогично из смеси *о*- и *n*-ксилилхлоридов получают смесь *о*- и *n*-ксилолов, выход 92,5%, диметилдибензилового эфира, выход 3,3% и толилкарбинола, выход 2,9%; из смеси изомерных дихлорметилксилолов получают дурол, выход 90%. В. У.

66197 П. Способ получения смеси трихлорбензолов с повышенным содержанием 1,2,4-трихлорбензола. Х е й с к е л л, У о р к м а н (Preparation of trichlorobenzene of enhanced 1,2,4-isomer content. H e i s k e l l T h e o d o r e W i l l i a m s, W o r k m a n E d w a r d C.) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2725409, 29.11.55

Смесь трихлорбензолов с повышенным содержанием 1,3,5-трихлорбензола получают дегидрохлорированием гексахлорциклогексана водн. р-ром NaOH, причем конц-ия NaOH должна быть ⩾25% в течение большей части периода р-ции. Б. Ф.

66198 П. Ароматизация хлорсодержащих соединений. Б р а у н, Х а м ф р и с (Aromatization of chlorine compounds. B r o w n H e r b e r t C., H u m p h r e y s D a v i d D.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2727929, 20.12.55

Смесь трихлорбензолов, имеющую повышенное содержание 1,2,4-трихлорбензола, получают, контактируя гексахлорциклогексан при т-ре ⩾180° с каталитич. кол-вом соли карбоновой к-ты с металлом VIII группы периодич. системы элементов, имеющим ат. в. <60 и находящимся в состоянии низшей валентности. Б. Ф.

66199 П. Производство алкилированных фенолов (Fabrication de phénols) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1041810, 27.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1372—1373 (нем.)]

Смесь 2,4- и 2,5-ксиленола, *м*- и *n*-крезола, практически не содержащую *о*-крезола, вводят в контакт со смесью газов, содержащей изобутилен, в присутствии катализатора алкилирования, напр. H_2SO_4, олеума, фенолсульфокислот или галогенидов металлов. 520 *г* смеси фенолов каменноугольной смолы, содержащей 17 об. % *м*-крезола, 11 об.% *n*-крезола, 47,2 об.% 2,4-ксиленола и 25 об. % 2,5-ксиленола, обрабатывают при 40° смесью бутана с бутиленами (100 *л/час*), содержащей 20% изобутилена, в присутствии 16 *г* 20%-ного олеума. Спустя 11 час. удаляют растворенный в реакционном продукте газ с помощью N_2 и промывают продукт р-ции 1 *л* водн. 10%-ного NaOH и 2 раза по 1 *л* воды при 60°. Получают 644 *г* продукта, который после разгонки при 20 *мм* на колонне эффективностью

XUM

10 теор. тарелок дает 50 об.% 2,4-диметил-6-*трет*-бутилфенола, т. кип. 132—134/20 *мм*, 12 об.% метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола, т. кип. 148—149°/20 *мм* и 17 об.% 3-метил-4,6-ди-*трет*-бутилфенола, т. кип. 165—166°/20 *мм*. К щел. р-ру, полученному после промывки 10%-ным NaOH, добавляют HCl до слабощел. р-ции; р-р перегоняют при пониженном давлении. Получают 2,5-диметил-4-*трет*-бутилфенол и небольшие кол-ва неизмененных крезолов и ксиленолов. 2,4-Диметил-6-*трет*-бутилфенол и 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол применяют как ингибиторы окисления для бензинов и смазочных масел. Н. С.

66200 П. Способ получения фенола и ацетона. **Р у а** (Verfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton. R o y G u s t a v e J e a n) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Пат. ФРГ 930637, 21.07.55

Для повышения выхода фенола (I) и ацетона, получаемых в результате расщепления под действием электрофильных катализаторов (H_2SO_4 или $HClO_4$) технич. гидроперекиси изопропилбензола (II), содержащей диметилфенилкарбинол (III), к технич. II добавляют H_2O_2 или в-ва, выделяющие H_2O_2. В обычных условиях расщепления III связывает I, образуя кумилфенол, что снижает выход I, а часть III дегидратируется в α-метилстирол, продукты полимеризации которого мешают разделению реакционной смеси. В присутствии H_2O_2 III превращается в I и ацетон, повышая таким образом их выход, а расщепление II протекает практически количественно. В аппарат с мешалкой вводят 50 *кг* I, 4 *л* водн. р-ра, содержащего в 100 *л* 26,45 *кг* H_2SO_4 и 33,7 *кг* H_2O_2. В эту смесь вводят в течение 20 мин. 331 *кг* технич. II (содержит 304 *кг* чистой II, 24 *кг* III и 3 *кг* воды) и 21 *кг* смеси H_2O_2 с H_2SO_4 вышеприведенного состава, поддерживая т-ру 50—55°. Получают 192,4 *кг* I; в контрольном опыте без добавки H_2O_2 получают 176,8 *кг* I. Б. М.

66201 П. Способ переработки технических фенолов, выделяемых из сточных вод. **Х а н с е н, В е й с е н б у р г е р** (Verfahren zur Aufarbeitung von Rohphenolen aus Schwelwässern. H a n s e n C h r i s t i a n J., W e i ß e n b u r g e r H e l m u t) [Byk-Gulden Lomberg Chemische Fabrik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 928949, 16.06.55

Технические фенолы, полученные из сточных вод извлечением низкокипящими сложными эфирами алифатич. спиртов (в особенности эфирами низших жирных к-т), освобождают от маслянистых примесей обработкой легкими маслами алифатич. или гидроароматич. характера, газойлем или хлорированными углеводородами с добавлением большого кол-ва воды. После этого из рафината, содержащего основное кол-во фенола, удаляют прибавленную воду, а из экстракта — легкое масло, и регенерированные таким образом воду и легкое масло применяют вновь. Эту очистку можно применять к технич. фенолам также до отгонки или после частичной отгонки от них сложного эфира. Благодаря такой очистке технич. фенолы освобождаются от маслянистых примесей, затрудняющих их применение для получения пластич. масс. 330 *г* технич. фенола (получен извлечением сложными эфирами алифатич. спиртов с т. кип. ~110—130° сточных вод от переработки бурого угля и содержащего 11,3% масел) обрабатывают ~220 ч. воды и ~1300 ч. легкого масла с т. кип. 120—140°, полученного перегонкой бурого угля; экстракт отделяют, а из перегон-рафината выделяют 254 ч. очищ. фенола (выход 77%), не содержащего масел и растворяющегося в разб. щел. р-рах без появления мути. Этот технич. фенол перегонкой может быть разделен на чистые фенольные фракции. В экстракте содержится 38,8 ч. фенолов и 37,2 ч. масла, присутствовавших в исходном феноле (11,7% и 11,3%, соответственно, считая на исходный фенол). Экстракт щел. обработкой освобождают от фенолов, перегоняют и регенерированное легкое масло возвращают в процесс. В. У.

66202 П. Каталитическое окисление ароматических карбоновых кислот в фенолы. **К е й д и н г, Л и н д б л о м, Т е м п л** (Catalytic oxidation of aromatic carboxylic acids to phenols. K a e d i n g W a r r e n W., L i n d b l o m R o b e r t O., T e m p l e R o b e r t G.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2727926, 20.12.55

Через расплавленную C_6H_5COOH, в которой на 1 моль к-ты растворено ⩾0,01 моля Cu-соединения, пропускают пар и воздух при т-ре ~220—250°. Фенол выделяют из отходящих газов. Б. Ф.

66203 П. Дихлорметилбензгидролы и их эфиры. **К р е й г, Ш р о п ш и р** (Dichloromethylbenzhydrols and their ethers. C r a i g W. E., S h r o p s h i r e E l w o o d Y.) [Rohm & Haas Co]. Пат. США 2720548, 11.10.55

Дихлорметилбензгидролы общей формулы $(RC_6H_4)_2C(OH)CHCl_2$, где R — F, Cl, Br C_{1-4}-алкил, получают обработкой Cl_2 в-в ф-лы $(RC_6H_4)_2C{=}CHCl$, причем образуются соответствующие 1,1-*бис*-(фенил)-1,2,2-трихлорэтаны, с последующим нагреванием последних при 60—125° в третичном насыщ. алифатич. спирте, содержащем ⩽5 атомов C, в присутствии кислого катализатора, растворимого в реакционной смеси. В. У.

66204 П. Селективное восстановление хлорбромфенолов. **Б р и т т о н, К и л** (Selective reduction of chlorobromophenols. B r i t t o n E d g a r C., K e i l T h e o d o r e R.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2725402, 29.11.55

2,6-дихлорфенол получают р-цией 4-бром-2,4-дихлорфенола с примерно эквимолекулярным кол-вом H_2 (считая на кол-во Br) в присутствии Pd-катализатора, в-ва, связывающего HBr и р-рителя для 4-бром-2,6-дихлорфенола. Б. Ф.

66205 П. Антиоксиданты и способ их производства (Antioxydants et leur procédé de fabrication) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1037451, 17.09.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 925 (франц.)]

В качестве антиоксидантов для альдегидов, эфиров, животных, растительных и смазочных масел или нефтяных продуктов применяют фенолы общей ф-лы $C_6HR^2R^1(OH)R^4R^3$ (I) в кол-ве 0,001—1 вес.%. В ф-ле R^1, содержит ⩾3 атомов C, при этом у атома C, соединенного непосредственно с бензольным ядром, должен быть хоть один атом H, R^2 и R^3 — CH_3 или C_2H_5, R^4— H или алкил. Фенолы ф-лы I получают действием алкилирующего агента при повышенной т-ре в присутствии катализатора на в-ва ф-лы I, где R^1 — H. Я. К.

66206 П. Способ получения замещенных флуоренкарбоновых кислот. **А р н о л д** (Process of preparing 9-allylic substituted fluorenecarboxylic acid. A r n o l d R i c h a r d T.). Канад. пат. 504211, 13.07.54

Соединения общей ф-лы (I), где X — HOOC, Y — остаток $CH(R''')C(R'') = CHR'$ (R′, R″ и R‴ — H или низший алкил), образуются при действии на в-ва общей ф-лы I, где X—H, а Y — группа $COOCH(R')$-$C(R'') = CHR''$, щел. агента, напр. амида металла, способного превратить исходный эфир в анион. В частности, действием $LiNH_2$ на аллиловый эфир 9-флуоренкарбоновой к-ты получают 9-аллил-9-флуоренкарбоновую кислоту. Л. Г.

66207 П. Получение эфиров фумаровой кислоты. **Г л е й з е р** (Preparation of esters of fumaric acid. G l a z e r E m m e t t J.). Канад. пат. 509797, 1.02.55

Алкильные эфиры фумаровой к-ты получают этерификацией малеинового ангидрида до соответствующего

алкильного эфира малеиновой к-ты и последующей изомеризации последнего путем нагревания с S при т-ре выше 180° (при т-ре между 200° и т-рой кипения).
В. У.

66208 П. Способ получения γ, γ-диарилпропиламинов. Бокмюль, Штейн (Verfahren zur Herstellung von γ, γ-diaryl-propyl-aminen. Bockmühl Max, Stein Leonard) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 925468, 21.03.55

γ, γ-Диарилпропиламины получают р-цией пропиофенонов, замещ. в β-положении основными заместителями, с ароматич. металлоорганич. соединениями, после чего от образовавшихся третичных карбинолов отщепляют воду и получаемые ненасыщ. аминосоединения гидрируют. К р-ру C_6H_5MgBr [из 63 *г* C_6H_5Br (I) и 9,6 *г* Mg в 200 *мл* эфира] приливают по каплям 43 *г* β-пиперидинопропиофенона в 50 *мл* эфира и кипятят 4 часа, выливают на 500 *г* льда с 100 *г* конц. HCl; отсасывают и промывают осадок водой и этилацетатом, получают хлоргидрат 1,1-дифенил-3-пиперидинопропанола-1, т. пл. 216—217° (из CH_3OH + эф.). 10 *г* основания, полученного из этого хлоргидрата, растворяют в 30 *мл* 85%-ной H_3PO_4 и нагревают 1 час при 130°, по охлаждении разбавляют 3—4-кратным кол-вом воды и подщелачивают конц. р-ром NaOH, выделившееся масло извлекают эфиром и нейтр-цией эфирного р-ра спиртовым HCl выделяют хлоргидрат γ, γ-дифенилаллилпиперидина, т. пл. 204—206° (из ацетона). Гидрированием полученного хлоргидрата H_2 в присутствии Pd в среде спирта, удалением катализатора испарением р-рителя в вакууме и кристаллизацией остатка выделяют хлоргидрат 1,1-дифенил-3-пиперидинопропана, т. пл. 215—216° (из сп.+ эф.). Аналогично из *n*-бромтолуола и β-диметиламинопропиофенона (II) получают хлоргидрат 1-фенил-1-(*n*-толил)-3-диметиламинопропанола-1, т. пл. 185°, γ-фенил-γ-(*n*-толил)-аллилдиметиламин и хлоргидрат 1-фенил-1-(*n*-толил)-3-диметиламинопропана, т. пл. 156° (из этилацетата); из *n*-броманизола и II — 1-фенил-1-(*n*-метоксифенил)-3-диметиламинопропанол-1, т. кип. 200—210°/2 *мм*, т. пл. 118—119° (из циклогексана), и фосфат 1-фенил-1-(*n*-метоксифенил)-3-диметиламинопропана, т. пл. 158°; из диметилового эфира бромгидрохинона и II — 1-фенил-1-(2′,5′-диметоксифенил)-3-диметиламинопропанол-1, т. пл. 146° (из циклогексана); из I и β-пиперидино-3,4-диметоксипропиофенона (т. пл. 113°) — оксалат 1-фенил-1-(3′,4′-диметоксифенил)-3-пиперидинопропанола-1, т. пл. 190°, и хлоргидрат 1-фенил-1-(3′,4′-диметоксифенил)-3-пиперидинопропана, т. пл. 184°; из I и 1-фенил-3-метилбензиламинопропанона-1 получают 1,1-дифенил-3-метилбензиламинопропанол-1, т. пл. 110° (из циклогексана) и хлоргидрат 1,1-дифенил-3-метиламинопропана, т. пл 178° (из разб. ацетона); из I и 1-фенил-3-аминопропанона-1 — хлоргидрат 1,1-дифенил-3-аминопропана, т. пл. 217°. Получаемые γ, γ-диарилпропиламины пригодны в качестве лекарственных средств или промежуточных продуктов для их получения.
В. У.

66209 П. Получение нитрилов. Диксон (Preparation of nitriles. Dixon James K.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 512864, 17.05.55

Нитрилы получают нагреванием до т-ры ⩾525° галоидциана с ароматич. углеводородами, имеющими алкильные заместители, или с их производными, содержащими галоид, связанный с циклом. Указанным способом из *м*-ксилола и ClCN (I) получен *м*-метилфенилацетонитрил, из α-метилнафталина и I — 1-нафтилацетонитрил, из дифенилметана и I — дифенилацетонитрил. Приведена технологич. схема.
И. Ш.

66210 П. Способ получения 2-метил-4-циклогексил-6-аминометилфенсла и его солей, обладающих фунгицидным действием. Вальтер (Förfarande för framställning av 2-metyl-4-cyklohexyl-6-metylamino-metyl-fenol och ett salt av denna med fungicid verkan. Walter M.) [F. Hoffman-La Roche & Co. A.-G.]. Швед. пат. 151614, 27.09. 55

Указанные в-ва получают, обрабатывая 2-метил-4-циклогексилфенол формальдегидом (или его полимером) и бензилметиламином (или его солью) с последующим отщеплением бензильной группы путем гидрирования. Образующийся при этом 2-метил-4-циклогексил-6-метиламинометилфенол превращают в его соль.
Б. Ф.

66211 П. Способ получения содержащих основные заместители 2-галоид-6-метиланилидсв жирных кислст и ссответствующих солей. Мартин (Förfarande för framställning av basiskt substituerade fettsyra-(2-halogen-6-metyl-anilider) och salter därav. Martin H.) [Cilag A.-G.]. Швед. пат. 148992, 1.03.55

Соединения общей ф-лы $(2X\text{-})(6\text{-}CH_3)C_6H_3N(R)\text{—}COR'Y$, где X — Cl или Br, Y — остаток вторичного азотистого основания, R — H или низший алкил, R′— низший алкилен с прямой или разветвленной цепью, содержащей ⩾2 атомов C, получают р-цией α,β-или β,γ-ненасыщ. 2-галоид-6-метиланилидов жирных к-т общей ф-лы $(2\text{-}X)(6\text{-}CH_3)C_6H_3N(R)COR''$ с вторичным основанием ф-лы XH, преимущественно в присутствии четвертичного аммониевого основания. В случае получения в-ва, не содержащего алкила при ароматич. атоме N, его превращают в N-алкильное соединение через производное, содержащее при атоме N атом щел. металла, которое вводят в р-цию с реакционноспособным сложным эфиром алканола. Полученные 2-галоид-6-метиланилиды жирных к-т, содержащие основные заместители, превращают в требуемые соли.
М. Н.

66212 П. Получение *n*-нитро-α-ацетиламино- или дихлорацетиламино-β-оксипропиофенона. Татиока, Хондзё, Камиянаги (パラニトロ-d-アシル(又はジクロルアセチル)アミ-B-ノヒドロキシプロピオの製造法.立岡末雄,本庄美喜男,上柳次三郎), 武田薬品工業フェノン株式會社, Такэда якухин коі ё кабусики кайся] Япон. пат. 3366, 20.05.55

Предлагается способ получения *n*-нитро-α-дихлорацетил-β-оксипропиофенона и *n*-нитро-α-ацетиламино-β-оксипропиофенона р-цией CH_2O с *n*-нитро-α-ацетиламино- (или дихлорацетиламино-) -аминоацетофеноном в присутствии анионообменных смол (АС) в качестве конденсирующих средств. Способ пригоден для промышленного получения этих важных промежуточных продуктов синтеза известного антибиотика. Р-цию оксиметилирования проводят в спирте под действием сильно щел. АС: амберлит IRA-400 и Diaion A (синтетич. продукт фирмы Мицубиси) при нагревании до 30—50°, CH_2O применяют в виде формалина или параформальдегида. АС можно регенерировать и применять повторно. К 2,9 *г* *n*-нитро-α-дихлорацетиламиноацетофенона добавляют 10 *мл* спирта и 3,5 *мл* формалина, затем при перемешивании прибавляют 1 *г* амберлита IRA-400, нагревают до 35—45°; через 30 мин. АС отфильтровывают, р-р выливают в ледяную воду; образующееся масло вскоре затвердевает, продукт р-ции дважды кристаллизуют из $CHCl_3$, получают 1,7 *г* *n*-нитро-α-дихлорацетил-β-оксипропиофенона, т. пл. 123—125°. К 2 *г* *n*-нитро-α-ацетиламиноацетофенона добавляют 10 *мл* спирта и 1,5 *мл* формалина, затем 0,5 *г* амберлита IRA-400, нагревают до 35—40°, через 1 час отфильтровывают АС, р-р концентрируют в вакууме. Получают 1,8 *г* *n*-нитро-α-ацетиламино-β-оксипропиофенона, т. пл. 165—167° (из спирта).
В. К.

66213 П. Способ получения N-аралкил-1-(*n*-оксифенил)-2-аминобутанола-1. Кюльц, Кюльц, Кюльц, Леман, Шёпф (Sätt att framställa N-aralkyl-1-(p-oxifenyl)-2-amino-butanol-1. Külz J., Külz W., Külz A., Lehmann F., Schöpf C.)

XUM

[Troponwerke Dinklage und Co.]. Швед. пат. 146115, 13.07.54

Вещества общей ф-лы n-$HOC_6H_4CH(OH)CH(NHRX)$-C_2H_5, где X — C_6H_5 или фенил, замещ. алкилами (лучше метильными группами), R — алкил с 1—5 (лучше с 2—5) атомами C, получают, превращая известным способом в-во общей ф-лы n-$R'OC_6H_4CH(OH)CH(NH$-$RX)C_2H_5$, где R′— бензильная или бензгидрильная группа или остаток сульфокислоты, в соединение со свободной гидроксильной группой. Б. Ф.

66214 П. Разделение 4- и 5-нитроантраниловых кислот. Портер (Separation of 4- and 5-nitro-anthranilic acid. Porter Hardin Kibbe) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2714612, 02.08.55

4-нитроантраниловую к-ту (I) выделяют из смеси, содержащей I и 5-нитроантраниловую к-ту, растворяя 1 моль смеси в 4—6 молях 65—85%-ной H_2SO_4 при 60—110° с последующим охлаждением (при перемешивании) до 10—35°. Выпадающую I отфильтровывают. Б. Ф.

66215 П. Способ получения амида салициловой кислоты. Амакаса, Такидзава (サリチル酸アマイドの製造法 天笠正孝,瀧澤三郎), Япон. пат. 618, 3.02.55

Амид салициловой к-ты (I, к-та—II) получают р-цией сложных эфиров II с жидким NH_3. 10 *г* метилового эфира II обрабатывают 20 *г* жидкого NH_3 в течение 30 мин. при т-ре ~20°, после чего удаляют жидкий NH_3 и CH_3OH и выделяют I, выход 100%, т. пл. 138—139°; аналогично из 10 *г* метилового эфира II и 10 *г* жидкого NH_3 в течение 40 мин. получают I с выходом 91%, а в течение 60 мин. с выходом 100%. 10 *г* этилового эфира II обрабатывают 20 *г* жидкого NH_3 в течение 2 час. при т-ре ~20°, после чего удаляют NH_3 и C_2H_5OH и выделяют I, выход 98%, т. пл. 137—138°. В. У.

66216 П. Способ получения алкилфенолсульфидов. Уэйсберг, Шнейдер (Process for preparing alkyl phenol sulfides. Weissberg Jesse S., Schneider Helmuth G.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 512348, 26.04.55

Усовершенствование способа произ-ва алкилфенолсульфидов, обладающих относительно низкой вязкостью, состоит в том, что р-цию галогенида S (хлористой серы) с расплавленным алкилфенолом, имеющим по крайней мере одну алкильную группу, которая содержит 4—20 (6—16) атомов C, ведут без р-рителя при 60—150°. Образующийся галоидоводород удаляют из продукта р-ции, *трет*-октилфенолсульфид получают р-цией расплавленного *трет*-октилфенола (2 моля) с парами SCl_2 (1,25—1,75 моля) при 75—120° с перемешиванием в течение необходимого для завершения процесса времени, удаляя HCl. И. Ш.

66217 П. Способ производства органических гидроперекисей. Риндторф, Шмитт (Förfaringssätt för framställning av organiska hydroperoxider. Rindtorff E., Schmitt K.) [Bergwerksgesellschaft Hibernia A.-G.]. Швед. пат. 145741, 15.06.54

Органические гидроперекиси получают окислением алкилзамещ. органич. в-в общей ф-лы $(R')(R'')(A)CH$, где R′ и R″ — алкилы, A — арил или замещ. арил, путем чередующейся обработки этих в-в O_2, содержащим O_3 (или воздухом, содержащим O_3), и O_2 или газом, содержащим O_2. Процесс ведут под повышенным давлением. Б. Ф.

66218 П. Способ получения эфиров ортокремневых и (или) поликремневых кислот. Фано (Sätt att framställa estrar av ortokiselsyror och/eller polykiselsyror. Fano E. da) [John B. Pierce Foundation]. Швед. пат. 147393, 26.10.54

При получении указанных эфиров р-цией $SiCl_4$ со спиртом и (или) фенолом в жидкой фазе и (в случае получения эфиров поликремневых к-т) в присутствии небольшого кол-ва воды, р-цию проводят в присутствии силикагеля, активированной глины, фуллеровой земли и (или) активированного угля, которые берут в кол-ве 0,2—3% от веса реагирующих веществ. Б. Ф.

66219 П. Способ получения 5-нитровинилфуран-2-карбоновой кислоты и ее производных. Мольденхауэр, Ирион, Масталью (Verfahren zur Herstellung von 5-Nitrovinyl-furan-2-carbonsäure und deren Derivativen. Moldenhauer Otto, Irion Wilhelm, Mastaglio Dominik) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 920128, 15.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4700 (нем.)]

5-формилпирослизевую к-ту или ее производные обрабатывают на холоду CH_3NO_2 в щел. р-ре. Продукт р-ции осаждают к-той. Получен метиловый эфир 5-нитровинилфуран-2-карбоновой к-ты, т. пл. 89°. В-ва являются полупродуктами. Б. Ф.

66220 П. Соли 8-галоидксантинов и органических оснований и способ их производства. Кьюсик (Process of producing an 8-haloxanthine salt of an organic base and the salts produced thereby. Cusic John W.) [G. D. Searle and Co.]. Канад. пат. 512992, 17.05.55

Соли 8-галоидксантина и N-диалкиламиноалкил-N-арилметил-α-аминопиридина получают нагреванием 8-галоидксантина, имеющего атом H в положении 7, с не менее чем эквимолекулярным кол-вом N-диалкиламиноалкил-N-арилметил-α-аминопиридина, алкилы которого являются низшими, а арил — моноциклич. ароматич. радикалом. Р-цию ведут в смешивающемся с водой органич. р-рителе. Выделяют образующуюся соль. Получены 8-хлортеофиллиновая соль N-β-диметиламиноэтил-N-бензил-α-аминопиридина и 8-бромтеофиллиновая соль N-β-диметиламиноэтил-N-n-метоксибензил-α-аминопиридина. И. Ш.

66221 П. Метод получения тиофенкарбоновых кислот. Крейз (Method for preparing thiophene carboxylic acids. Kreuz Kenneth L.) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 512133, 19.04.55

Метод введения —COOR-группы, где R — алифатич. радикал, в тиофеновое ядро состоит в р-ции тиофенового соединения, имеющего H хотя бы в одном α-положении (напр., тиофена), с CCl_4 и гидроокисью щел. металла; соотношение последних двух реагентов 1 : 2. Р-цию проводят в среде спирта ф-лы ROH при 65—210° и давл. <35 *ат*. И. Ш.

66222 П. Производные 3-(4′-оксифенил)-3-(4″-окси-3″-аминометилфенил)-оксиндола и способ получения их (Derivés du 3-(4′-hydroxyphenyl)-3-(4″-hydroxy-3″-aminomethyl-phenyl)-oxindole et leur procédé de preparation) [J. R. Geigy Soc. An.]. Франц. пат. 1068042, 22.06.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 5, 962 (франц.)]

Соединения общей ф-лы (I), где R — H или CH_3CO, конденсируют с N-оксиметиламидом общей ф-лы $HOCH_2NHCOCH(R')OR''$, где R′ — H, CH_3 или C_2H_5, а R″—алкил с 2—6 атомами C или циклогексил. Продукты конденсации, в которых группы OR являются оксигруппами, могут быть проацетилированы. Я. К.

66223 П. Способ выделения дигалоидпиразинов. Диксон, Миллер (Method of isolating dihalogenopyrazines. Dixon James K., Miller Alexander A.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509205, 18.01.55

2,3-, 2,5- и 2,6-дихлор- или дибромпиразины выделяют из смесей с соответствующими моногалоидпиразинами и более высокогалоидированными пиразинами фракционной перегонкой при пониженном давлении. При этом смесь разделяют на низкокипящую фракцию моногалоидпиразинов, среднюю фракцию в-в, кипящих

XUM

при практически постоянной т-ре, хвостовую фракцию в-в, кипящих при практически постоянной т-ре, и остаток. Из хвостовой фракции выделяют 2,3-дигалоидпиразин. Среднюю фракцию подвергают фракционной кристаллизации при т-ре от —5 до +5°, причем выделяют низкоплавкую и высокоплавкую фракции. Из низкоплавкой фракции выделяют 2,5-дигалоидпиразин, а из высокоплавкой фракции — 2,6-дигалоидпиразин. Указано применение способа специально для выделения изомерных дибромпиразинов. В. У.

66224 П. **Получение 1,2-дигидропиридазиндиона - 3,6** (Dihydropyridazinedione.) [Genatosan Ltd]. Австрал. пат. 200362, 5.01.56

1,2-дигидропиридазиндион-3,6 (гидразид малеиновой к-ты) получают р-цией гидразингидрата с избытком малеинового ангидрида и (или) малеиновой к-ты в водн. среде. Б. Ф.

66225 П. **Производное триазина. Ромер, Кайзер** (Triazine derivative. Roemer John J., Kaiser Donald W.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509207, 18.01.55

2-тиоциан-4,6-диамино-1,3,5-триазин получают действием HSCN в водн. среде на 2-хлор-4,6-диамино-1,3,5-триазин и осаждением продукта нейтр-цией р-ра. Я. К.

66226 П. **Способ получения меламина** (Procédé pour préparer la mélamine) [Bergwerksgesellschaft Hibernia A.-G.]. Франц. пат. 1083791, 12.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 106 (франц.)]

Мочевину нагревают под давлением в присутствии катализаторов, состоящих из тонкоизмельченных в-в, содержащих тяжелые металлы как таковые (Fe, Zn), а также в виде окисей, солей (Zn, Sn) или других соединений. Я. К.

66227 П. **Катализатор для окисления олефинов и способ его получения. Хадли, Гудингс** (Katalysator für die oxydation von olefinen und Verfahren zu dessen Herstellung. Hadley David James, Goodings Eric Paul) [The Distillers Co., Ltd]. Пат. ФРГ 926245, 14.04.55

Катализатор (К) для окисления олефинов молекулярным O_2 до ненасыщ. альдегидов состоит из CuO, распределенной на силикагеле в качестве носителя, кроме того он может содержать металлич. Se, наносимый раньше или одновременно. Этот К обладает большей продолжительностью действия и дает более высокие выходы ненасыщ. альдегидов. Его получают пропиткой силикагеля, преимущественно в виде зерен, р-ром Cu-соли, способной к разложению с образованием CuO [преимущественно $Cu(NO_3)_2$], затем его сушат и прокаливают при ~450° до завершения превращения Cu-соли в CuO, после чего иногда дополнительно прокаливают при ~600°. Силикагель в форме зерен нагревают до 200° и смешивают с избытком кипящей смеси 40 ч. воды с 100 ч. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, затем удаляют избыток жидкости, а остаток сушат при 100°, после чего постепенно в течение ~1,5 часа нагревают в электрич. печи при пропускании воздуха до 450°, а в некоторых случаях нагревают еще 1 час при 600°. К применяют как таковой или с добавкой Se для окисления олефинов, напр. пропилена или изобутилена, при т-ре ~250—350°. В. У.

См. также: Оксикарбонилирование 65013. Оксосинтез 66109, 66110. Этилен, получение 66519. Изобутилен 66038. Дихлорэтилен 64831. Ацетилен, синт. 66011. Меркаптаны, окисление 66088. Фторуглероды 66117. Олефины, полимеризация 66603. Окиси олефинов, полимеризация 66634. ω-Циан-γ-капролактон 64849. Адипонитрил, ω-хлорвалеронитрил, ундециленовая к-та, синтез 64854. Циклодиены, выделение 66097. Циклооктатетраен 64867. Диарилы 64796. Бензол, выделение 66002. Фенол, выделение 66005. Кумол 66066, окисление 64876. Стирол, взаимодействие с перхлорметилмеркаптаном 66653, аппаратура 67408, 67270, техн. безопасн. 67451, 67466. *n*-Дивинилбензол 64870. Селективн. р-рители для ароматич. углеводородов 66037. Нитротолуолы 64781. Эфиры *o*-крезола, хлорметилирование 64874. ω,ω'-Диамино-*n*-ксилол, производные 64902. Энантол 65022. Пиридин, выделение 66004. Пиримидин, получение 66405.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

66228. **100 лет анилиновых красителей. Садолин** (Anilinfarver i hundrede aar. Sadolin Erik), Kemisk, 1956, 37, № 1, 4—6, 8 (дат.)

Краткий обзор. В. У.

66229. **Классификация анилиновых красителей посредством шифров. Прискич** (Klasifikacija anilinskih bojila šiframa. Priskič Ivan), Tekstil, 1956, 5, № 1, 35—43 (хорв.; рез. англ., нем., франц.)

Рассмотрены разнообразные системы наименования, обозначения и систематики анилиновых красителей; предложена система цифровых обозначений, основанная на хим. и колористич. свойствах красителей. Эта система специально предназначена для хранения красителей на предприятиях в систематич. порядке. В. У.

66230. **Красители для ацетатного волокна и методы крашения ими. Форнесс** (Development of dyes and dyeing methods for cellulose acetate. Fourness R. K.), Dyer, 1954, 112, № 10, 835, 837, 839, 841, 843—845, 847, 849 (англ.)

Ионамины, дисперсные красители для ацетатного шелка (азокрасители, нитродиариламиновые и антрахиноновые красители), красители для холодного крашения и водорастворимые красители. Аппаратура для крашения. Применение кубовых и окислительных красителей, а также пигментов. Перспективы развития красителей для ацетатного и синтетич. волокон. В. У.

66231. **Новый способ количественного определения отдельных красителей. Бене, Гецн** (Új eljárás egyes színezékek mennyiségi meghatározására. Bene Ernö, Géczy Istvánne), Magyar textiltechn., 1954, № 10, 370—372 (венг.)

Кислый р-р прямого красителя (хризофенин) титруют р-ром цетилпиридинбромида, а образующееся нерастворимое в воде соединение растворяют при непрерывном взбалтывании в $CHCl_3$; титрование ведут до полного обесцвечивания водн. слоя. Способ пригоден для определения ряда красителей (анил кислотный N, метаниловый желтый, анил оранжевый II, валк желтый OX, патентованный голубой A, цианантрол BGA, кроцеин яркий, ализариназурол SE, ализарин яркий зеленый G, дианил желтый A, дианил желтый GG, хризофенин, диаминовый чистоголубой FF. При применении других осадителей вместо цетилпиридинбромида, а также других р-рителей можно значительно расширить кол-во определяемых красителей. Даже у р-ров конц-ией 0,01 *г/л* ошибка опыта не превышает 1%. Содержащиеся в р-ре NaCl при конц-иях ниже 20 *г/л*, а также сода очень мало влияют на результаты титрования. При определении общей конц-ии красителей способ дает более точные результаты, чем напр. фотометрический, и вполне пригоден для контроля производства. Г. Ю.

66232 П. **Способ получения нерастворимых в воде моноазокрасителей. Таубе** (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Taube Karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 927944, 20.05.55

Нерастворимые в воде моноазокрасители получают диазотированием производных 5-амино-1,2,4-тиодиазола и последующим сочетанием с азосоставляющими бензольного ряда, не содержащими фенольных оксигрупп,

карбоксильных или сульфогрупп. 3,54 *г* 5-амино-3-фенил-1,2,4-тиодиазола растворяют в 100 *мл* 90%-ной H_3PO_4 и при хорошем охлаждении диазотируют 1,4 *г* $NaNO_2$, прибавляют р-р 2,9 *г* 3-метил-N,N-*бис*-(оксиэтил)-анилина в 25 *мл* 50%-ной CH_3COOH и выделяют полученный краситель разбавлением водой и переосаждением из содового р-ра; он окрашивает ацетатный шелк и полиамидные волокна в синевато-красные тона с хорошей светопрочностью. Аналогичные красители получают сочетанием диазотированного 5-амино-3-фенил-1,2,4-тиодиазола с *бис*-(оксиэтил)-анилином, *м*-диэтиламиноацетанилидом или 3-метил-N-оксиэтил-N-бутиланилином. Р-р 2,3 *г* 5-амино-3-метил-1,2,4-тиодиазола в 50 *мл* H_2SO_4 40° Bé диазотируют при хорошем охлаждении 13,8 *мл* 10%-ного $NaNO_2$. К диазораствору прибавляют 3,67 *ч м*-*ди*этиламинохлорбензола, растворенного в 25 *мл* CH_3OH, разбавляют сильно водой, выделяют и перекристаллизовывают из разб. спирта краситель, окрашивающий ацетатный шелк и полиамидные волокна в яркокрасные тона. Аналогичные красители получают сочетанием диазотированного 5-амино-3-метил-1,2,4-тиодиазола с диэтиланилином или *м*-диэтиламинотолуолом, а также сочетанием диазотированного 5-амино-3-метокси-1,2-4-тиодиазола с *м*-диэтиламинохлорбензолом (получают синевато-красный краситель). Указан также яркий желтый краситель для ацетатного шелка из диазотированного 5-амино-3-метил-1,2,4-тиодиазола с анизолом. В. У.

66233 П. Способ получения дисазокрасителя (Verfahren zur Herstellung eines Disazofarbstoffes) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 293881—293883, 4.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6628 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 290298 (см. РЖХим, 1955, 19895). **1** моль галоидного цианура конденсируют с 3 молями следующих аминосоединений: с 1 молем 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты, (I) и 2 молями 4-амино-5-метокси-2-метил-4′-окси-1,1′-азобензол-3′-карбоновой к-ты (II); или с 1 молем I, 1 молем II и 1 молем 4-амино-4′-окси-1,1′-азобензол-3′-карбоновой к-ты (III); с 1 молем I, 1 молем 5′-сульфокислоты II и 1 молем III. Полученные красители представляют собой желтые до желтокоричневых порошки, окрашивающие целлюлозное волокно в желтые до красновато-желтых тона, вытравляющиеся в нейтр. и щел. средах. Ю. В.

66234 П. Металлсодержащие азокрасители и способ их получения. Бестхорн (Metallized azo dyestuff and process of producing the same. Bestehorn Heinrich H.) [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 509938, 8.02.55

Металлсодержащие азокрасители получают из азокрасителей, получаемых сочетанием диазотированных аминов, бензольного или нафталинового ряда и не содержащих заместителей в орто-положении к азогруппе, в щел. р-ре в орто-положение к оксигруппе азосоставляющей. Для этого полученные азокрасители нагревают в щел. р-ре с соответствующей металлич. солью и перекисным окислителем (напр., солью низшей алифатич. надкислоты). В частности, приведен металлсодержащий краситель, полученный из 2 молей диазотированного анилина и 1 моля мочевины 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислоты с последующей обработкой полученного азокрасителя нагреванием при 30° в водн. р-ре в присутствии $CuSO_4$ и HCOOH. В. У.

66235 П. Металлсодержащие азокрасители, способ их получения и применения в промышленности (Nouveaux colorants azoïques métallifères, procédé pour leur préparation et emploi de ces colorants dans l'industrie) [Ciba A.-G.] Франц. пат. 1097932, 12.07.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 145 (франц.)]

Металлсодержащие азокрасители получают обработкой моноазокрасителей, не содержащих сульфо- и карбоксильных групп общей ф-лы R′(OH) — N = N — R — R² — X — R³, где R — остаток 5-пиразолона, связанный в положении 4 с азогруппой; R′ — фенил, связанный с азогруппой в орто-положении к оксигруппе, бензольное ядро которого содержит группу — SO_2NH_2; R² — арил; X — атом кислорода или группа — CO —, — SO_2 —, — O —, SO_2 —, — CO — N — $C_{n-1}H_{2n-1}$ или — N($C_{n-1}H_{2n-1}$) — SO_2 —, (*n* — целое число; R³ — алифатич. остаток, содержащий более одного атома C или ароматич. остаток) в-вами, отдающими Cr или Co, с образованием металлсодержащих азокрасителей, молекула которых содержит в комплексе менее одного атома Co или Cr на 1 моль вышеуказанного моноазокрасителя. Полученные красители окрашивают шерсть, шелк, кожу, полиамидные и полиуретановые волокна в желтый, оранжевый, алый, красный и коричневый цвета, прочные к свету и мокрым обработкам. О. С.

66236 П. Комплексные соединения кобальта (Complete cobalt compounds.) [Ciba Ltd]. Австрал. пат. 166492, 26.01.56

Co-содержащие азокрасители получают обработкой Co-отдающим реагентом моноазокрасителей, не содержащих карбоксильных и сульфогрупп, общей ф-лы R — N = N — R′ — NH_2 (R — фенольный остаток, содержащий оксигруппу в орто-положении к азогруппе; R′ — нафталиновый остаток, содержащий аминогруппу в соседнем положении в азогруппе); при этом в случае наличия в красителе остатка сульфона с >1 атомом C или ⩾1 группы амида к-ты, R содержит по крайней мере 1 сульфамидную группу. Патентуются также продукты, получаемые по этому способу. В. У.

66237 П. Способ получения хромовых комплексных соединений азокрасителей. Штюссер (Verfahren zur Herstellung von Chromverbindungen von metallkomplexbildenden Azofarbstoffen. Stüsser Richard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 931793, 18.08.55

Cr-комплексы азокрасителей получают запеканием смеси не содержащего металла исходного красителя с подходящим хромирующим средством в присутствии контактного средства, смачивателя или эмульгатора. В качестве исходного азокрасителя берут нерастворимый или труднорастворимый в воде краситель и применяют его в сухом состоянии или в форме пасты. 349 ч. моноазокрасителя из диазотированного 2-амино-4-нитрофенола (I) и 3-оксидифениленоксида смешивают с 187 ч. Cr-формиата, 250 ч. воды и 150 ч. глицерина и полученную пасту нагревают 3 часа при 160°; получают коричневую массу, применимую в качестве лакового красителя. 324 ч. красителя из I и 1-амино-7-нафтола (полученного сочетанием I с 1-ацетиламино-7-нафтолом и последующим гидролизом) нагревают 3 часа при ~160° с 520 ч. р-ра Cr-ацетата, содержащего 10,4% Cr_2O_3, и 150 ч. β-аминоэтилового спирта; получают темный порошок, окрашивающий шерсть, шелк, полиамидные волокна и кожу из водн. ванны в оливковые тона, прочные к свету и стирке. В. У.

66238 П. Медные комплексы трисазокрасителей. Зукфюлль, Зервас (Copper complex compounds of trisazo dyestuffs. Suckfüll Fritz, Zervas Paul) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2721191, 18.10.55

Патентуются Cu-комплексные соединения трисазокрасителей, в форме свободных к-т, отвечающих общей ф-ле (I) (R — H или метил; R′ — метил или этил; R″ — остаток монокарбоновой к-ты). В. У.

XUM

66239 П. Металлсодержащие пиразолоновые азокрасители. **Циккендрат, Бюлер** (Metalliferous pyrazolone azodyestuffs. Zickendraht Christian, Buehler Arthur) [Ciba Ltd]. Пат. США 2727031, 13.12.55

Патентуются металлич. комплексные соединения моноазокрасителей, не содержащих карбоксильных и сульфогрупп, содержащие 2 моноазокрасителя в комплексной связи с Cr или Co и соотношении кол-ва молекул моноазокрасителя к числу атомов металла больше, чем 1 : 1 (практически $\sim 2:1$). Строение одного из азокрасителей соответствует общей ф-ле $R_r - N = N - R^1(OH) - SO_2 - N(R)^2C_{n-1}H_{2n-1}$ (R — остаток 5-пиразолона, содержащий азогруппу в положении 4; R^1 — бензольный остаток, содержащий азогруппу в орто-положении к оксигруппе; R^2 — алкил, аралкил или арил; $n \leqslant 6$); строение другого азокрасителя соответствует той же ф-ле или общей ф-ле $HO - R^3 - N = N - R^4$ (R^3 — бензольный остаток, содержащий азогруппу в орто-положении к оксигруппе; R^4 — нафтольный остаток, содержащий оксигруппу в положении соседнем к азогруппе). В. У.

66240 П. Способ получения *o*-окси-*o'*-карбоксиазокрасителя (Verfahren zur Herstellung eines *o*-Oxy-*o'*-carboxyazofarbstoffs) [J. R. Geigy Akt.-Ges.]. Швейц. пат. 296905, 1.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 36, 8504 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 294020 (см. РЖХим. 1955, 50248). 2-амино-5-сульфоэтаноламидбензойную к-ту диазотируют и сочетают с 1-(3',4'-дихлорфенил)-3-метилпиразолоном-5 и полученный азокраситель обрабатывают (напр., хромсалициловокислым NH_4) так, чтобы Cr-комплекс красителя содержал на 2 моля красителя по крайней мере 1 атом Cr. Получают коричнево-желтый порошок, растворимый в горячей воде и окрашивающий шерсть из нейтр. или слабо-уксуснокислой ванны в красновато-желтый цвет. В. У.

66241 П. Кубовые антрахиноновые красители, способ их получения и применения в крашении и печати (Colorants anthraquinoniques pour cuve, procédé de préparation de ces colorants, procédé de teinture et d'impression et matières teintes ou imprimées par ce procédé) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1093236, 2.05.55 [Teintex, 1955, 20, № 12, 997, 999 (франц.)]

Патентуемые антрахиноновые кубовые красители получают обработкой антрахиноновых соединений, содержащих не менее 4 антрахиноновых ядер, связанных между собой группами NH, из которых, по крайней мере,

одна входит в состав антримида, а другая — в состав карбазолового цикла, в-вами, вызывающими замыкание карбазолового цикла. Из исходных продуктов указано в-во общей ф-лы (I). Полученные красители окрашивают целлюлозные волокна в прочные зеленовато-оливковые, коричневые и серые цвета. О. С.

66242 П. N-замещенные производные 1,4-диаминоантрахинона и способ их получения (Dérivés-N-substitutés de la 1,4-diaminoanthraquinone et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1093031, 29.04.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 997 (франц.)]

Антрахиноновые красители общей ф-лы (I) (R — окси-, амино- или алкиламиногруппа; $R' - NH_2$, NH-алкил, N(алкил), NHCO-алкил, окси- или алкоксигруппа; R'' — H или оксигруппа) окрашивают волокна эфиров целлюлозы или полиамидов в очень прочный синий цвет; кроме того, они пригодны для окраски душистых масел и произ-ва кислотных и пигментных красителей. О. С.

66243 П. *Бис*-антрахинониламиды азодифенилдикарбоновой кислоты. **Дейнет** (Bis-anthraquinoxyl amides of azobiphenyldicarboxylic acid. Deinet Joseph) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2719842, 4.10.55

Патентуются антрахиноновые кубовые красители общей ф-лы (I) (R — способствующий переходу красителя в куб остаток, напр., антрахинона, незамещ. или

содержащего один заместитель типа галоид, метил, карбоксильная или бензоиламиногруппа; каждое антрахиноновое ядро связано с иминогруппой в α- или β-положении, причем по крайней мере одно антрахиноновое ядро содержит в β-положении единственную сульфогруппу SO_3M, где M — H, Na или K). В. У.

66244 П. 4-(X-сульфамиланилино)-1,X-диокси-5 (или 8)-нитроантрахиноны и 4-(X-ациламиноанилино)-1,X-диокси-5 (или 8)-нитроантрахиноны. **Хёфл, Рандалл, Ренфру** (4-(X-sulfamylanilino)-1,X-dihydroxy-5 (or 8)-nitroanthraquinone and 4-(X-acylaminoanilino)-1,X-dihydroxy-5 (or 8)-nitroanthraquinones. Hoefle Milton L., Randall David J., Renfrew Edgar E.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2722535, 2722536, 1.11.55

Патентуются красители общей ф-лы (I) [По пат. 2722535 один R — оксигруппа, другой R — нитрогруппа; R^1 — H или низший алкил; R^2 есть $SO_2N(R^3)R^4$; R^3 — H, низший оксиалкил, низший цианалкил или низший оксиалкоксиалкил; R^4 — низший оксиалкил или низший оксиалкоксиалкил. По пат. 2722536 R имеет вышеназванные значения; R^1 — H; R^2 есть $N(R^5)COR^6$, где R^5 — низший алкил или низший цианалкил; R^6 — H или низший алкил]. В. У.

66245 П. Фталоцианиновые красители (Phthalocyanine dyestuffs) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 724212, 16.02.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 5, 263 (англ.)]

Полученные, по англ. пат. 717137 (см. РЖХим, 1956, 44551), красители подвергают моно- или диметилированию по атому N CH_2NH_2-группы, причем получают синие красители для протравленного танином хлопка и шерсти, обладающие более красным оттенком по сравнению с неметилированным исходным продуктом. Ди-ω-аминометил-Cu-фталоцианин нагревают 5 час. при 90° с водн. CH_2O и HCOOH; смесь разбавляют водой и слегка подщелачивают водн. NaOH В. У.

66246 П. Способ умеренного хлорирования фталоцианина меди и получаемые при этом продукты. **Вёрт, Акен** (Nouveau procédé de chloruration modérée de la phtalocyanine de cuivre et produits industriels nouveaux en resultant. Woerth Louis, Haquin Pierre) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1094451, 20.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 1003 (франц.)]

Способ получения Cu-фталоцианина, устойчивого к кристаллизирующему действию р-рителей, состоит в основном из следующих стадий: а) конденсации мочевины с фталевым ангидридом в присутствии Cu-соли, вод-

XUM

можно, молибдата аммония, и(или) р-рителя (напр., трихлорбензола, нитробензола, высших углеводородов); б) действии SO_2Cl_2 на полученную неочищ. конденсационную массу в присутствии р-рителя, преимущественно, при 30—200° в присутствии катализатора хлорирования, напр. J_2 или $FeCl_3$; кол-во SO_2Cl_2 должно быть таково, чтобы Cu-фталоцианин содержал 1—10% Cl. Пигменты, получаемые из приготовленного по этому способу продукта, обладают высокой степенью дисперсности и очень ярким голубым оттенком. О. С.

66247 П. Выпускные формы красителей и способ окраски ими кератиновых материалов. Уэстерберг (Dyeing composition and process for keratinaceous material. Westerberg Carl G.). Пат. США 2719104, 27.09.55

Патентуются красильные составы для окраски кератиновых материалов, содержащие водн. р-р меркаптана, растворимого в воде, растворимую в воде соль Co, Ni, Fe, Mn или Bi в кол-ве не меньше 3,3% от общего веса состава и растворимый в воде щел. материал, pH р-ра ~8—10,5. В. У.

См. также: Азосоединения 64791, 64792, 64903, 64904. Мероцианиновые красители 64979, 66444. Пиразолонометиновые красители 64960. Красители производные индиго 64974. Полупродукты 64942, 66445. История 64074, 64076

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

66248. Шерсть и синтетические волокна. Мелвилл (Wool and synthetic fibres. Melville J.), J. New Zealand Inst. Chem., 1955, 19, № 1, 3—8 (англ.)

Новые разновидности искусств. и синтетич. волокон создают конкуренцию природной шерсти. Последующее развитие потребления в текстильной пром-сти шерсти и новых волокон будет определяться дальнейшими усовершенствованиями в улучшении свойств волокон, а также их относительной стоимостью. В. З.

66249. Влияние продолжительности и температуры предварительного набухания и температуры ацетилирования на скорость и степень ацетилирования хлопкового волокна. Тейлор, Оуэнс (The effect of time and temperature of presoaking and the temperature of acetylation on the rate and degree of acetylation of cotton fibers. Taylor James L., Owens Emmet Dennis), Text. Res. J., 1954, 24, № 9, 810—819 (англ.)

Ацетилированию (А) в лабор. аппарате для крашения пряжи подвергали 7 образцов хлопкового волокна (I) различной степени зрелости. Состав ацетилирующей смеси: 3 ч. лед. CH_3COOH (II), 1 ч. $(CH_3CO)_2O$ (III) и 0,15% $HClO_4$ от общего кол-ва смеси. За 12 час. до А 4,2 *л* III добавляли к 11,6 *л* II для превращения следов воды в II; смесь II и III перед А охлаждали до 10° и медленно прибавляли смесь из 25,5 *мл* $HClO_4$ и 1 *л* II. 1-я серия опытов: постоянные условия А (45 мин. при 18°), при различной продолжительности (10—240 мин.) и т-ре (21—77°) предварительного набухания (ПН). 2-я серия: постоянные (оптимальные) условия ПН, А. при различной т-ре (14—28°) 45 мин. Одновременно обработке подвергали 240 *г* I. Аппарат заполняли 16 *л* II и быстро нагревали до заданной т-ры. По окончании ПН II быстро охлаждали до 27° и заменяли ацетилирующей смесью (циркуляция в аппарате 45 мин. при постоянной т-ре). Далее следовала тщательная промывка I 30 мин. холодной водой, затем водой с добавлением 50 *мл* конц. NH_4OH и затем опять холодной водой. Установлено, что повышение т-ры ПН значительно повышает скорость А, но не влияет на степень ацетилирования (СА). Достаточно 10—60 мин. ПН в пределах 38—78° для получения наибольшей СА при данных условиях А. Оптимальные условия ПН: 10 мин. при 78°. Менее зрелые образцы I характеризуются наибольшей скоростью А и СА. Так напр., максим. СА получают для наименее зрелого I за 10 мин. ПН при 38—78°, а для наиболее зрелого I за 30 мин. ПН при 78° или за 60 мин. ПН при 54° или за 120 мин. ПН при 38°. Повышение т-ры А с 14 до 28° увеличивает СА вдвое: для менее зрелого I с 12,69% до 23,68%, для наиболее зрелого I с 7,96% до 19,88% и для среднего сорта I с 10,68% до 21,51%. С повышением т-ры А уменьшается прочность I. А при 28° настолько разрушает I, что нельзя определить его прочность. Описанный метод ПН и А позволяет получить равномерно ацетилированное I (качеств. проба по окрашиванию). А. Я.

66250. Получение частично цианэтилированного хлопка с помощью акрилонитрила. Дол, Рейнхардт, Рид (The preparation of partially cyanoethylated cotton with acrylonitrile. Daul George C., Reinhardt Robert M., Reid J. David), Text. Res. J., 1955, 25, № 3, 246—253 (англ.)

Для частичного цианэтилирования хлопок пропитывают р-ром NaOH, а затем обрабатывают акрилонитрилом. Р-цию прекращают погружением образца в 5%-ный р-р CH_3COOH. Максим. замещение при ~20° происходит при 10—15%-ной конц-ии р-ра NaOH. При т-ре кипения акрилонитрила к 1-му глюкозному остатку присоединяются 2 цианэтильные группы. Для регулирования хода р-ции пользуются разбавлением акрилонитрила инертными р-рителями (бензол, бутиловый спирт, вода). Сочетанием различных условий (т-ра, время, разбавители, конц-ия щелочи) можно повышать степень замещения (до 2,7) без нарушения волокнистой структуры хлопка. Расщепление цианэтильной группы (напр., при щел. гидролизе) достигается легко, но ее превращение в карбоксиэтильную группу затруднено. Максим. перевод цианэтильных групп в карбоксиэтильные (29%) был достигнут при обработке в течение 16 час. в 25%-ном р-ре NaOH. В. З.

66251. Содержание фосфора в египетском хлопке-сырце. Вахби, Эль-Ансари (The phosphorus content of Egyptian raw cotton. Wahbi A. K., El-Ansary M. S.), J. Text. Inst., 1954, 45, № 8, T624—T629 (англ.)

Проведено определение содержания P_2O_5 колориметрич. методом (см. N. Allport. «Colorimetric Analysis», 1947, p. 157) в образцах египетского хлопка различных разновидностей. В зависимости от длины волокон содержание P_2O_5 колебалось в пределах 0,091—0,175%, что превышает ранее полученные для образцов американского хлопка результаты (0,04—0,06%). Эта разница в содержании P_2O_5 дает возможность отличать египетские хлопки от американских. Установлено, что содержание P_2O_5 возрастает с увеличением длины штапеля. Выявлено, что исходное содержание P_2O_5 снижается в результате промывки: 1) H_2O при 29°, 30 мин. на 48%; 24 часа на 61%; при 100°, 30 мин. на 80%; 2) 0,25 н. H_2SO_4 при 100°, 30 мин. на 91%; 3) 0,25 н. NaOH при 100°, 30 мин. на 20%. Сопоставление содержания P_2O_5 в хлопке и в соответствующих образцах почвы пока не установило наличия связи между этими показателями. С. С.

66252. Экспериментальное исследование вязкостно-эластических свойств текстильных волокон. Динамические измерения в области от инфразвуковых до ультразвуковых частот. Фудзино, Каваи, Хорино (Experimental study of the viscoelastic properties of textile fibers. Dynamic measurements from subsonic to supersonic frequencies. Fujino K.,

K a w a i H. J., H o r i n o T.), Text. Res. 1955, **25**, № 8, 722—737 (англ.)

Исследованы вязкостноэластические свойства волокон: вискозного, ацетатного, натурального шелка-сырца, обесклеенного шелка и найлона 6 (поликапр-амида) с помощью метода продольных вибраций в широкой области частот от 2×10^{-1} до 2×10^5 *гц* при 20°, 65% относительной влажности, статич. напряжении 0,4 *г/денье* и динамич. напряжении <0,1%. Для измерений сконструированы несколько типов вибраторов: а) в инфразвуковой зоне (2.10^{-1}—2.10 *гц*) использованы свободнозатухающие механич. колебания круглого диска, с регистрацией колебаний на пленке оптич. системой; б) в зоне 5.10—5.10^2 *гц* использован электромагнитный вибратор; в) в зоне 2×10^3—2.10^5 *гц* применены резонансный метод (для звуковой области) и метод распространения продольных волн (для ультразвука). Нелинейные характеристики вибрационных свойств были ничтожно малыми. Для исследованных волокон реальная часть комплексного динамич. модуля оказалась плоской с небольшим подъемом в ультразвуковой области. Мнимая часть повышается по краям частотного спектра. Аномалии дисперсии меньше, чем это наблюдается для резиноподобных веществ. Л. Б.

66253. Химическое исследование «пушка», отделяющегося на шелке. С и м и д з у (Etudes chimiques sur le «duvet originel» ou exfoliation de la soie. S h i m i z u M.), Compt. rend. Soc. biol., 1955, **149**, № 7—8, 853—857 (франц.)

На основании исследования хим. свойств волоконец «пушка», образующегося на поверхности дегуммированного шелка и плохо окрашивающегося (метиленовым голубым), установлено и подтверждено рентгенограммами наличие фибрилл двух родов — протеиновых и целлюлозных. Л. Б.

66254. Использование физико-химических закономерностей в процессе биологической мочки льна и конопли. Е ж е к (Aplikácia fyzikálne chemických pomerov pri biologickom máčaní stonkov lanu a konope. J e ž e k J á n), Textil., 1955, **10**, № 11, 342—343 (словац.)

В процессе биологич. мочки льна и конопли рекомендуется применять нейтрализованный добавкой Na_2CO_3 нефтяной контакт («контакт Петрова»), (0,1 *г/л*) при pH 6,7—6,9. Это способствует развитию микрофлоры на стеблях, повышая их смачиваемость. Длительность процесса при 30°—48 час., при 25°—72—80 час., при 20° — 120 час. Нефтяной контакт (отход нефтеобрабатывающей пром-сти) весьма экономичен. З. Б.

66255. Новый агрегат для беления трикотажных изделий по непрерывному методу.— (New continuous bleaching range for knit goods successful in mill.—), Amer. Text. Reporter, 1955, **69**, № 15, 45—47 (англ.)

Обработка кругловязаного трикотажного полотна на агрегате нового типа, промывная секция которого состоит из 4 ящиков, осуществляется по принципу противотока. Здесь производится замачивание и очистка трикотажа. Во второй секции (также четырехящичной) полотно окрашивается флуоресцентным белым красителем (2 ящика) и пропитывается H_2O_2 (2 ящика). Каждый ящик имеет пару отжимных валов. После насыщения H_2O_2 полотно поступает в запарную камеру, изготовленную из нержавеющей стали, высотой немного более 4,6 *м*. Т-ра пара (~100°) регулируется подачей необходимого кол-ва воздуха. Т-ра ~90° обеспечивает требуемую мягкость трикотажа без добавления смягчителей. В камере трикотаж перемещается по движущемуся конвейерному лотку, который одновременно играет роль компенсатора. Время запаривания 1,5 часа. По выходе из камеры полотно поступает в промывную секцию из 4 ящиков с противотоком, в первом из которых из полотна удаляется около 30% всех химикатов. Давление в жале отжимных валов невелико (исключая валы на входе и выходе из ящика с H_2O_2). Агрегат обслуживается тремя рабочими. Производительность — 13,6 *т* полотна за 24 часа при скорости 137 *м/мин*. Установка агрегата окупается менее чем в три года. В. З.

66256. Способы промывки шерсти. Б о р г е т т и (Wool-scouring procedures. B o r g h e t t y H. C.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 21, P726—P729 (англ.)

Промывка шерсти в виде волокна, пряжи, ткани в соответствии с их особенностями, природой загрязнений, достигаемой степенью очистки, требует различного оборудования, технологии, химикатов. Для мойки шерсти в левиафанах наиболее распространено применение мыльно-щел. р-ров (мойка с противотоком, с раздельной циркуляцией р-ров в каждой барке, с повторным использованием отработанных р-ров после отделения из них грязи и жира). Применение неиногенных моющих препаратов позволяет проводить мойку шерсти при pH 6,5—7,5, что способствует улучшению ее прядильных свойств. Мойка при pH 4,5—5,0 моющими препаратами, растворимыми в кислой среде, затрудняется высокой т-рой обработки и коррозией оборудования. В глажении гребенной ленты (топса) наибольшее применение имеют неионогенные препараты; для промывки же пряжи и тканей пользуются анионактивными и частично неионогенными в-вами. При промывке тканей непосредственно перед крашением в красильной барке рекомендуется пользоваться в нейтр. среде синтетич. моющими препаратами из числа устойчивых к к-там и способных при последующем крашении оказывать выравнивающее действие. А. Б.

66257. Применение интенсификаторов — носителей в крашении полиэфирных волокон. Д и р к е с, Р ё м е р (Der Einsatz von Carriern beim Färben der Polyesterfaser. D i e r k e s G., R ö m e r G.), Melliand Textilber, 1955, **36**, № 11, 1170—1174 (нем.)

Для установления зависимости эффективности действия интенсификаторов — носителей (И-Н) от особенностей их хим. строения был проведен ряд опытов крашения пряжи из териленового штапельного волокна 3% красителя целлитонового прочного синего B (модуль ванны 1 : 40; 1 час; 100°) в присутствии отдельных И-Н из числа: фенолов, фенильных эфиров, спиртов, кетонов, аминов. После крашения для полноты удаления И-Н проводилась обработка 30 мин. при 100° р-ром, содержащим в 1 *л* 2 *г* левапона ТН и 4 *г* Na_2CO_3. Выявлено, что исследованные И-Н разделяются на 2 большие группы: наиболее эффективные дифенильные производные, успешно применяемые при конц-иях порядка 1—5 *г/л*, и фенильные производные, оказывающие требующееся действие лишь в конц-иях 10—20 *г/л*. Циклогексилпроизводные и алифатич. соединения не оказывают практически заметного влияния. Не удается также выявить роли и значения отдельных замещающих группировок. Установлено лишь, что введение гидрофильных групп снижает действие И-Н в той мере, в какой увеличивается р-римость продукта в воде. Вопреки существовавшему мнению, величина молекулы И-Н также не связана с эффективностью их действия. А. П.

66258. Изменения и повреждения шерсти при различных способах крашения. Сообщение 2. В ю р ц (Veränderungen und eventuelle Schädigung der Wolle bei verschiedenen Färbeverfahren, 2 Mitt. W ü r z A l b r e c h t), Melliand Textilber, 1955, **36**, № 9, 931—938 (нем.)

На основе ряда опытов крашения при различных условиях pH и длительности (см. РЖХим, 1956, 37289) и последующих сравнительных испытаний исходных и окрашенных образцов (содержание цистина, сопротивление истиранию, растворимость в щелочах и

к-тах) установлено, что неповрежденная шерсть при нормальной длительности крашения в соответствии с установленным режимом не получает заметных разрушений. Увеличение длительности процесса вызывает изменения шерсти, возрастающие тем в большей степени, чем значительнее отклонения pH красильной ванны от зоны pH 3,5—4. Это указывает на необходимость избегать подцвечиваний, снятия окраски, повторного крашения и других операций, связанных с увеличением длительности действия на шерсть кипящих р-ров. Выявляется также исключительное значение контроля и регулирования pH красильных ванн. А. М.

66259. Влияние температуры в процессах обработки шерсти.— (Temperature effects in wool processing.—), Text. Manufacturer, 1955, **81**, № 965, 252—256 (англ.)

Значительное влияние, оказываемое т-рой на протекание процессов обработки шерсти (особенно промывку, крашение), требует обеспечения в них тщательного контроля и регулирования т-ры. В. З.

66260. Новые и старые металлсодержащие красители. **Вебер** (Neue und alte metallkomplexe Farbstoffe. Weber F.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, 9, № 8, 371—378 (нем.)

К числу металлсодержащих красителей относятся: 1) окрашивающие шерсть из сильнокислых ванн (1 : 1 комплексы) — неоланы, палатины; 2) окрашивающие шерсть, шелк и полиамидные волокна из нейтр. или слабокислых ванн (1 : 2 комплексы) — цибаланы, ирганы и т. д.; 3) нерастворимые высокопрочные красители, окрашивающие полиамидные волокна из водн. дисперсии — виалонпрочные; 4) прямые красители, содержащие медь — хлорантиновые светопрочные; сириус светопрочные; дуразоли, понтамины, копрантины. Часть красителей группы 2 является комплексными соединениями не с Cr, а с Co. Некоторые копрантиновые, а также бензокупролевые красители не содержат металла в молекуле и образуют комплексы лишь в результате последующей обработки препаратом, содержащим Cu (копрантиновой солью, копрантексом A или B и др.). Для повышения яркости окрасок на шерсти красителями группы 2 рекомендуется дополнительное подцвечивание небольшим кол-вом кислотных красителей, прочных к мокрым обработкам и окрашивающих из слабокислого р-ра (ирганолами, супранолами, ксилен прочными). Н. В.

66261. Исследование реакций разложения и диазотирования оснований, применяемых для образования красителя на волокне. **Патаки, Божо, Фелеки** (A szálonfejlesztett színezésnél alkalmazott bázisok diazotálási és bomlási reakciójának vizsgálata és a folyamatos diazotálás. Pataki Antal, Bozsó Iván, Feleki Lászlóné), Magyar textiltechn., 1955, № 6, 214—217 (венг.)

Ход р-ций диазотирования (Д) и разложения (Р) был исследован по ранее описанному методу (см. РЖХим, 1956, 14036). Исходя из ур-ния для Д: $dx/dt = K_2(a-x)(b-x)$ при $a=b$, получаем (Schmid, Wappmann, Monatschr., 1952, **83**, 346): $K_2 = x/ta(a-x)$ [a — начальная конц-ия основания и $NaNO_2$ (**I**), t — время]. При конц-иях основания в 0,001 н. имеем K_2: (т-ра 2°): *п*-нитроанилин (эхтрот B основание) 2,49, *п*-хлоранилин 2,37, анилин 3,5, 5-хлор-*о*-толуидин (эхрот TR = основание) (**II**) 5,87, *о*-этиланилин (красное EB-основание) (**III**) 7,27, *м*-хлоранилин (эхторанж GC-основание) (**IV**) 13,00. При увеличении конц-ии основания K_2 быстро растет (напр., для **II** имеем при конц-иях основания 0,028 н. и 0,056 н. $K_2 = 11{,}3$ и 27,5 соответственно (т-ра 2°)], так что при применяемых в пром-сти конц-иях Д протекает за 1 мин. практически на 100%. Изменение т-ры от 2° до 25°, отношения основания : к-та : **I** от 1 : 2 : 1,1 до 1 : 3 : 2 практически не влияют на скорость Д. Группы: *м*-окси, *о*-, *м*-метил, *м*-метокси, *о*-, *м*-фенил и *о*-этил (как в **III**), увеличивают нестойкость диазо-основания, а электрофильные группы в орто-, пара-положении стабилизируют их. Для р-ции Р основания имеем ур-ние $-dA/dt = KA$, что дает $K = 2{,}303 \lg(A_0/A)/t$. Имеем [цифра снизу — т-ра, р-ция велась при pH 4—4,5 (буферный р-р с CH_3COONa (**V**)]: **II** : $K_2 = 5{,}5\cdot10^{-6}$, $K_{25} = 2{,}7\cdot15^{-5}$. $K_{35} = 6\cdot10^{-5}$; эхтрот KB: $K_2 = 9{,}2\cdot10^{-6}$, $K_{25} = 5{,}3\cdot10^{-5}$; **IV**: $K_2 = 4{,}6\cdot10^{-5}$, $K_{25} = 6{,}6\cdot10^{-5}$, $K_{35} = 8{,}6\cdot10^{-5}$; эхтшарлах *G*: $K_2 = 2{,}3\cdot10^{-5}$, $K_{35} = 20\cdot10^{-5}$ Во всех случаях $K_д \gg K_р$, так что расход основания в начальной стадии р-ции определяется исключительно Д. Поэтому при поточном ведении р-ции (кислый р-р основания и р-р **I** смешиваются, через 1—2 мин. р-р нейтрализуется р-ром **V**, диазо-основание сейчас же поступает на крашение) можно использовать и нестойкие диазо-основания, причем р-ция ведется при охлаждении лишь для тех оснований, Р которых при 15—20° заметно уже после 5—10 мин., кроме того можно непрерывно контролировать оттенок, точнее (из-за больших объемов) готовить исходные растворы. Г. Ю.

66262. Крашение ацетатного волокна нерастворимыми азокрасителями. **Уолс** (Azoic dyeing of acetate rayon. Walls J. M. S.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 10, 429—436 (англ.)

Омыление ацетатного волокна (**I**) в щел. р-рах азосоставляющих (**II**) при т-ре кипения и слабое набухание в холодных р-рах диазосоставляющих (**III**) не позволяют использовать для крашения **I** нерастворимыми азокрасителями технологию, применяемую для целлюлозных волокон. Нейтр. дисперсия может быть получена замешиванием **II** с равным кол-вом метанола с добавкой $^1/_5$ от веса **II** NaOH в виде 20%-ного р-ра и небольшого кол-ва теплой воды. Полученная смесь вводится в ванну, содержащую 1 *г/л* дисперсола VL, после чего добавляется р-р NaH_2PO_4 (8 ч. на 1 ч. NaOH), pH 7,3. При содержании NaOH $<0{,}2\%$ 2-часовая обработка при 80° не вызывает гидролиза **I**. При крашении в темные тона чрезмерное повышение pH предупреждается добавкой в ванну CH_3COOH. Наибольшим сродством к **I** обладают Брентолы BT, FR, BC, AN, MA, OT, FO и AT. Диазораствор предлагается готовить растворением в ванне пасты **III**, получаемой замешиванием **III** с мыльной стружкой и небольшим кол-вом воды с последующим кипячением смеси в течение нескольких минут. При одновременном нанесении на ткань **II** и **III** (при котором во многих случаях улучшается выбирание) отношение **II** : **III** для средних тонов должно равняться 1 : 2, а для глубоких оттенков 1 : 1,5. После нанесения на ткань **II** и **III** диазотирование производится в отдельной ванне, которая должна содержать 3—5 *г/л* $NaNO_2$ и либо 5—8 *г/л* лед. CH_3COOH, либо 6—10 *г/л* HCl (37%-ной). Время диазотирования 30 мин. при 20—25°. Наилучшие результаты заключительной обработки достигаются при применении р-ра 1 *г/л* Лиссаполя NC и 5 *г/л* NaCl в течение 10—15 мин. при 80—90°. При крашении смешанных тканей из **I** и вискозного волокна крашение ведется 20—30 мин. при 60—80°, а затем т-ру снижают до 30—40° для улучшения выбирания **II** вискозным волокном. Окраски азокрасителями на матированном **I** ниже по светопрочности сравнительно с получаемыми на блестящем волокне. В. З.

66263. Крашение в алый цвет. **Като, Ито** (紅染について. 加藤誠也, 伊藤信也), 東洋レーヨン株式會社集報, Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts. Toyo Rayon Co., 1954, 9, № 2, 62—66 (япон.; рез. англ.)

Спектрофотометрические исследования окрасок найлона в алый (шарлах) цвет установили меньшую чистоту оттенков окраски сравнительно с получаемыми по обычным методам на шелке. А. М.

66264. **Факторы, влияющие на удаление маркировочной подцветки со штапельного волокна.**— (Factors affecting tint removal from staple fibers.—), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 2, P41—P53 (англ.)

Разнообразие применяемых смесей, значительно увеличивающееся в связи с ростом выпуска новых синтетич. волокон, вызывает необходимость в повседневном применении подцвечивания смесей и их компонентов. Это заставляет одновременно искать путей удаления подцвечивающего красителя в последующей промывке, тем более, что требующиеся для изделий из некоторых синтетич. волокон обработки (стабилизация, усадка) способствуют фиксированию красителей на волокне. Проведенные предварительные опыты подтвердили, что некоторые из обычно применяемых для подцветки красителей пригодны и для новых волокон, но их вымывание после применения обработок, проводимых при высокой т-ре, затруднено. Рекомендуется последующую промывку проводить при более высокой т-ре и по возможности при повышении pH моющего раствора. В. З.

66265. **Способность текстильных отделочных препаратов связывать пигменты.** **Шапиро** (The pigment binding power of textile finishing materials. Shapiro Leonard), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, 43, № 21, P691—P696 (англ.)

Количество пигмента, которое может эффективно удерживаться связывающей пленкой, зависит от типа пигмента, от его плотности, удельной поверхности, от способности связующего в-ва смачиваться и от его адгезии по отношению к пигменту. Для изучения всех этих факторов была применена новая методика, основанная на определении потери пигмента на единицу длины разрыва. Установлено, что смягчитель снижает связующую способность пленки пропорционально примененному его кол-ву, причем это снижение для смягчителей типа глицерина проявляется в меньшей степени, нежели для мыла, сульфированного касторового масла и говяжьего жира. Добавление эмульсии поливинилацетата к крахмальным смесям заметно повышает способность крахмальной пленки связывать пигменты. Пшеничная мука намного хуже связывает пигменты, нежели пшеничный крахмал (что зависит, очевидно, от различного содержания глютена). Щел. соединения снижают связующую способность крахмалов, в то время как небольшие добавки метилолмочевины повышают ее и сохраняют даже при кипячении в воде. Предварительные опыты с эмульсиями термопластичных смол показали, что в сочетании с крахмалами они резко повышают способность пленок связывать пигменты. В. З.

66266. **Применение поливинилового спирта в печати.** (Use of polyvinyl alcohol in printing. «Technologist»), Text. Mercury and Argus, 1955, 132, № 3432, 75, 77 (англ.)

Применение растворимого в воде поливинилового спирта (I) в качестве загустителя для печатных красок (II), взамен обычных загустителей, улучшает равномерность окраски и улучшает проникновение красителей вглубь полиамидных волокон. II готовится растворением 30 *г* красителя (напр., кислотного) в 50 *г* тиодигликоля и 270 *мл* горячей воды, после чего загущается 600 *г* 20%-ного водн. р-ра I с последующим добавлением 50 *г* CH_3COOH. Изделие из найлона после печатания сушат, запаривают 30 мин., промывают и обрабатывают р-ром мыла. При печатании индигозолями II готовится растворением 60 *г* красителя в 50 *г* тиодигликоля и 260 *мл* горячей воды, после чего загущается 600 *г* 20%-ного водн. р-ра I, приготовленного неполным омылением поливинилацетата (до содержания 12% первоначального кол-ва ацетильных групп) с последующим добавлением 30 *мл* 30%-ного р-ра $NaNO_2$. После печатания ткань запаривают 30 мин. и проявляют окраску обработкой горячим р-ром H_2SO_4 (20 *г/л*). При крашении смешанных тканей из ацетатного волокна и шерсти или хлопка окраска ацетатного волокна не должна изменяться в условиях окрашивания второго волокна смеси. Для этого (в особенности при крашении ацетатного волокна в красные и бордовые тона) рекомендуется его обработка в р-ре в органич. р-рителе со слабощел.- р-цией (напр., в моно- или диэтаноламине) смеси 1-амино-2,5-диметокси-4-нитробензола и соли щел. металла 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-2-метил-4-метоксибензола или 1-(2′,3′-оксинафтоиламин)-2-метоксибензола, или 1-(2′-оксикарбазол-3′-карбоиламино)-4-хлорбензола с последующим диазотированием и проявлением окраски в горячем нейтрализующем к-ту р-ре. Напр., 10 *кг* ацетатного волокна обрабатывают 90 мин. при 75° в 300 *л* воды, содержащих 125 *г* 1-(2′,3 -оксинафтоиламин)-2-метоксибензола, 90 *г* 1-амино-2,5 -диметокси-4-нитробензола, 19,8 *г* NaOH, 460 *г* моноэтаноламина, 1,2 *г* диспергатора и смачивателя, 300 *мл* 25%-ного р-ра аммиака и 3 *кг* NaCl. Затем следуют промывка водой, диазотирование 30 мин. в р-ре, содержащем в 300 *л* воды 300 *г* $NaNO_2$ и 1,5 *л* HCl, и обработка при 60° р-ром 300 *г* CH_3COONa в 300 *л* воды. В. З.

66267. **Применение пигментных красителей для печатания текстильных изделий.** **Голан** (Použití pigmentovych barviv při tisku textilií. Holan Josef), Textil, 1955, 10, № 10, 308—311 (чеш.)

Для печатания пигментными красителями по способам Аридай и Орема применяют водномасляные эмульсии, а по способу Акрамин — водн. дисперсии. Акраминовый метод пригоден для изделий из волокон всех видов, в том числе из синтетич. и стеклянных; не требует спец. оборудования, может применяться при сочетании и с другими красителями, пригоден для печати по способу с сетчатыми шаблонами, не требует термич. обработки. К недостаткам пигментной печати относятся: неравномерность при покрытии больших площадей, перенос краски с валика на валик, запах р-рителей. Хромированные валы работают лучше медных. З. Б.

66268. **Печатание изделий из полиакрилонитриловых волокон по способу «Сандокрил для печати».** **Мецгер** (L'impression des fibres de polyacrylonitriles d'après le procédé sandocryl pour impression. Metzger E.), Teintex, 1956, 21, № 1, 13, 15 (франц.)

Разработан новый способ печатания изделий из полиакрилонитриловых волокон с применением прочных сандокриловых красителей, принадлежащих к группе кислотных антрахиноновых и выпускаемых в полной гамме от желтого до черного цветов. Особенность способа в создании при запаривании окислительно-восстановительной р-ции при помощи препарата, заключающего закисную медь, вводимого в состав печатной краски вместе с красителем и загусткой. Оптимальная среда образуется добавкой солей аммония (виннокаменной, фосфорнокислой) и к-т молочной или разб. серной. После печатания проводят сушку и запаривание 15 мин. при атмосферном давлении и 15 мин. при давл. 0,5 *ати* затем промывку и обработку мылом при 50—60°. Д. К.

66269. **Новое оборудование для отделки.** **Далглиш** (Developments in finishing equipment. Dalglish John), Canad. Text J., 1955, 72, № 10, 51—53 (англ.)

Английская фирма John Dalglisch & Sons Ltd. выпустила новую жгутомойную машину из нержавеющей стали, одновременно обрабатывающую 2 жгута при скорости 183 *м/мин* без натяжения ткани. Большой интерес представляет аппарат для крашения по методу фирмы «Стендфаст» с применением расплавленного металла, приспособленный для крашения тканей, а также пряжи. Фирма McCormick выпустила машину для одноцветной набивки ткани сетчатыми шаблонами. Печатная краска подается непрерывно под давлением воз-

ХИМ

духа и распределяется по всей внутренней поверхности шаблона, после чего продавливается на ткань. Скорость выпуска ткани 28—37 *м/мин*. Новая сушильная машина фирмы Dalglish обеспечивает сушку вискозной ткани весом ~250 *г/м* (при ширине 152 *см*) со скоростью ~110 *м/мин*, что в два раза превышает скорости существующих машин. В. З.

66270. Уточные бархатные ткани. Резка, крашение и аппретирование вельветов. Капрон (Les velours de trame. Coupe, teinture et apprêts des velours à côtes. Capron G.), Teintex, 1955, **20**, № 11, 886, 889, 891—892, 895, 897, 898, 901, 903—904, 907, 909—910 (франц.)

Обзор методов подготовки, крашения и отделки ворсовых тканей типа бархата и велюра: ворсовки, резки ворса (ручной и механизированной), расшлихтовки, отварки, обработки на щеточных машинах, опаливания, беления, крашения. Приведена рецептура подготовки и крашения сернистыми, кубовыми, прямыми, основными красителями и кубозолями, а также рецептура аппретов. Л. Б.

66271. Разрушение джутовых тканей, обработанных медно-аммиачными растворами и его предупреждение. Макмиллан, Басу, Пал (Deterioration of cuprammonium-proofed jute fabric and its prevention. Macmillan W. G., Basu S. N., Pal P. P. N.), Fibres, 1954, **15**, № 3, 85—88 (англ.)

Исследовались причины и механизм разрушения джутовых тканей, пропитанных медноаммиачным р-ром ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 62,5 *г/л*; $(NH_4)_2SO_4$ — 75 *г/л*; NaOH— 44 *г/л*; кашу (растворенный при кипячении) — 10 *г/л*). В целях ускорения разрушения пропитанные образцы выдерживались 18 час. при 110° и подвергались облучению в федометре 24 часа. Установлено, что пропитка медно-аммиачным р-ром ускоряет разрушение джута под действием тепла и света. Под действием тепла повышается кислотность волокна. Уменьшение кол-ва солей, отлагающихся при пропитке на ткани, последующей промывкой или изменением состава р-ра почти полностью исключают разрушение под действием световых лучей, разрушение же под действием тепла все еще остается значительным. Ускорение разрушения примерно соответствует кол-ву нанесенной меди. Нафтенат меди, в противоположность медно-аммиачному р-ру, не повышает чувствительности волокна к действию тепла и света. Общее разрушение обусловливается присутствием $(NH_4)_2SO_4$ и сопровождается снижением pH ткани. Оба явления исчезают при условии предварительной промывки ткани теплой водой. NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2HPO_4$ действуют аналогично $(NH_4)_2SO_4$. Na_2SO_4, $NaNO_3$, $MgSO_4$ в меньшей степени влияют на скорость разрушения. $(NH_4)_2CO_3$ совсем не ускоряет разрушения. Образцы, обработанные Na_2SO_4, $NaNO_3$, $MgSO_4$; $(NH_4)_2CO_3$, имели после нагревания нейтр. р-цию по метиловому оранжевому; обработанные NH_4Cl, NH_4NO_3; $(NH_4)_2SO_3$— сильнокислую. Повидимому, разрушение вызывается H_2SO_4, освобождающейся под действием тепла. Меньшее снижение pH в случае обработки джута медно-аммиачным р-ром, по сравнению с обработкой $(NH_4)_2SO_4$, сопровождающееся увеличением содержания растворимой Cu после нагревания с 0,04 до 0,27%, объясняется взаимодействием части освобождающейся H_2SO_4 с Cu. Разрушение пропитанного джута под действием тепла и света можно предупредить введением в пропиточную ванну Na_2CO_3; одновременно достигается повышение сопротивления к действию микроорганизмов. В. З.

66272. Применение синтетических смол для джута. Чаудхури (Application of synthetic resins to jute. Chowdhury J. K.), J. and Proc. Instn Chemists, 1953, **25**, part 3—4, 148—151 (англ.)

Широкое применение синтетич. смол для обработки различных волокнистых материалов (хлопок, вискоза, бумага) способствует усиливающейся конкуренции последних с джутом в области произ-ва мешочных и паковочных тканей. Отсюда возникает необходимость в улучшении физ. и хим. свойств джута, что позволит применять его и для других целей. Полное беление джута (при снижении содержания лигнина < 2—3%) приводит к резкому ослаблению его во влажном состоянии. Этот дефект можно устранить путем замещения удаляемого лигнина подходящим заменителем или хим. модифицирования гидрофильных групп волокна с целью гидрофобизации его. Заметное улучшение наблюдается при нанесении на джут, взамен удаляемого лигнина, 2—3% от веса волокна основной смолы (мочевинная, меламиновая). Термич. обработка проводится при 115—125° в течение 10 мин. в присутствии $(NH_4)_2HPO_4$. Чем ниже содержание в джуте лигнина, тем лучше наносится смола и тем выше прочность отбеленного джута во влажном состоянии. Наилучшие результаты дает беление хлоритом с предварительной обработкой джута спиртом, содержащим 2% пиридина. В. З.

66273. Влияние расположения частиц смолы в волокне на сминаемость целлюлозных текстильных материалов. Ваннов (Über den Einfluß der Harzlagerung auf die Knittereigenschaften von Textilien aus Zellulosefasern. Wannow H. A.), Z. ges. Textilind., 1954, **56**, № 16, 983—984 (нем.)

По микрофотографиям поперечных срезов волокон, обработанных преконденсатами метилолмеламиновой смолы различной степени дисперсности, изучена зависимость характера расположения частиц смолы в волокне от их величины. Высокодисперсные преконденсаты с малой величиной частиц, напр. свежеприготовленный р-р меламиновой смолы (100 *г/л* мадурита М4 конц. порошка + 20 *мл/л* HCOOH), полностью пропитывают волокна вискозной ткани; при этом сильно увеличивается угол сминания (138° против 92° у необработанной ткани) и сохраняется мягкость ткани. При выдерживании р-ров размеры частиц смолы постепенно увеличиваются (появление мути и увеличение степени рассеивания света). Так, та же смола при применении через 15 мин. после приготовления проникает лишь в отдельные капилляры и отлагается на наружных частях волокон; при этом угол сминания 114° и ткань приобретает заметную жесткость. Частицы смолы, предварительно выдержанной в течение 24 час., полностью отлагаются на поверхности волокон, в результате чего угол сминания 91°, т. е. эффект несминаемости не достигается, ткань получается жесткой. Обычно применяемые в отделке метилолмеламины в присутствии кислотных катализаторов сохраняют низкомолекулярное состояние р-ра, что обеспечивает проникновение смолы внутрь волокон и достижение высокой степени несминаемости ткани. О. С.

66274. Придание хлопчатобумажным тканям несминаемости. Теория процесса, химизм и технологическое оформление. Боргетти, Форнелли (Cotton crushproofing — theory, chemistry, application. Borghetty Hector C., Fornelli D.), Text. World, 1955, **105**, № 12, 102—117 (англ.)

Обработка тканей из целлюлозных искусств. волокон синтетич. смолами для придания несминаемости и снижения усадки получила большое распространение. Но для хлопчатобумажных тканей эта обработка не всегда обеспечивает желаемые результаты, так как придает волокну хрупкость. Это объясняется более высокой степенью ориентации макромолекул целлюлозы в хлопковом волокне по сравнению с искусств. волокнами. Собранный опыт осуществления обработки и углубленное изучение сути процесса позволяют расширить область применения синтетич. смол для хлопчатобумажных тканей, установив для этого наиболее эффективные

XUM

условия. В частности, для обработки хлопчатобумажных тканей рекомендуется диметилолэтиленмочевина в виде чистого продукта или в смесях с поливиниловым спиртом, оксиэтилцеллюлозой, эфирами крахмала и др. В целях уменьшения потерь механич. прочности волокна следует вводить в применяемый состав вспомогательные в-ва, снижающие трение при скольжении макромолекул друг относительно друга. В качестве катализатора целесообразно применять легко гидролизующиеся с выделением к-ты соединения типа $(HOCH_2CH_3)_3N \cdot HCl \rightleftarrows (HOCH_2CH_3)_3N + H^+ + Cl^-$. Приводятся технологич. режимы и рецептура применения разнообразных синтетич. смол для различных видов отделки. П. М.

66275. Предупреждение разрушения ткани при обработке термореактивными смолами. Боргетти (Control of fabric degradation in the application of thermosetting resine. Borghetty Hector C.), Canad. Text. J., 1954, **71**, № 24, 61—64 (англ.)

Термореактивные смолы (I), примененные в оптимальных условиях, значительно снижают сминаемость и усадку тканей. Если эти условия нарушаются, то происходит ухудшение физ.-мех. свойств ткани. Наилучшая устойчивость к истиранию обеспечивается при обработке 10%-ными р-рами продуктов предварительной конденсации карбамидных смол. Увеличение конц-ии ведет к резкому снижению устойчивости к истиранию. Действие I на хлопок интенсивнее их действия на вискозу за счет повышенной кристалличности природной целлюлозы; поэтому при обработке хлопка конц-ия р-ра не должна превышать 4—5%. Кроме того, рекомендуется введение в р-р смолы препаратов, оказывающих на волокна умягчающее и смазывающее действие. Особенно эффективны катионактивные препараты (стеарилпиридинийхлорид). Даже забуференные катализаторы при их избытке повреждают ткань в результате фиксирования на ней избытка I, что вызывает ухудшение физ.-мех. свойств. Рекомендуются катализаторы типа аминов AC и G-8. Большое значение имеет заключительная промывка, в процессе которой удаляются избытки катализатора и I, снижается кол-во I на поверхности ткани. Первичный метиламин, образующийся при термич. обработке, связан в форме кислой соли, которую необходимо разрушить и удалить тщательной щел. промывкой. В. З.

66276. Применение сушилок с форсунками при обработке тканей синтетическими смолами. Йердер (Die Anwendung der Düsentrocknung bei der Ausrüstung von Geweben mit Kunstharzen. Jörder H.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1954, № 8, 481—482 (нем.)

В противовес высказываниям Хагена (РЖХим, 1955 56546) установлено (см. также РЖХим, 1956, 7929), что сушилки с паровыми форсунками пригодны для термич. обработки тканей, отделанных смолами, так как при этом методе сушки смола фиксируется внутри волокон и не происходит перемещения ее частиц к поверхности ткани. А. П.

66277. Силиконы. Дафф (Silicones are everywhere. Duff Margot), Skinner's Silk and Rayon Rec., 1956, **30**, № 1, 38—41 (англ.)

Обзор в области применения силиконов для обработки текстильных изделий (придание водоупорности, несминаемости, уменьшение истираемости и др.). О. С.

66278. Применение силиконовых смол для отделки тканей. Фортесс (Application of the silicone resins to textile fabrics. Fortess Fred), Papers Amer. Assoc. Text. Technology, 1954, **10**, № 1, 20—28 (англ.)

Перед нанесением силиконов (I) все примеси и загрязнения (шлихта, замасливатели, вспомогательные в-ва) должны быть тщательно удалены с ткани. Поскольку большинство силиконовых эмульсий чувствительно к щелочам и высоким конц-иям электролитов, промывка после крашения должна обеспечить pH ткани 6—8. Металлич. катализаторы (обычно органич. соли Zn, Sn, Al, Zr) добавляются в пропиточную ванну в последнюю очередь. В большинстве эмульсий величина частицы I в среднем равна 5 μ. Приготовление эмульсии следует производить при т-ре 20—30° при интенсивном перемешивании. При использовании комбинаций I с мочевино- или меламиноформальдегидными смолами их конденсаты готовят отдельно и перемешивают при ~20° непосредственно перед употреблением. I в процессе старения выделяют газообразный водород, особенно в присутствии влаги, щелочей и некоторых металлов. Транспортируются I обычно в барабанах, облицованных полиэтиленом, хранятся в прохладном месте; закупоривать герметически их не следует. Перед термич. обработкой пропитанную ткань следует высушивать до миним. содержания влаги. В зависимости от сырьевого состава, структуры и целевого назначения ткани на ней может фиксироваться от 0,25 до 2,0% I. Для получения оптимального эффекта водоупорности, устойчивого к стирке, достаточно проводить термич. обработку в течение 4—8 мин. при 160—170°. Обработки I значительно повышают прочность и сопротивление истиранию в сухом и мокром виде. Недостаток обработок I — снижение трения между волокнами — можно предупредить, вводя в эмульсию дисперсии глинозема (Сайтон W — 20, Людокс). С другой стороны, снижение трения между волокнами уменьшает сминаемость тканей. Нанесение на ткань из термопластичного волокна 0,1% I предупреждает брак, образующийся в результате плавления волокон при сшивке этих тканей на быстроходных швейных машинах. В. З.

66279. Придание хлопчатобумажным тканям огнестойкости обработкой хлористым тетракис-(оксиметил)-фосфонием. Гатри, Дрейк, Ривс (Applying the THPC flame-retardant process to cotton fabrics. Guthrie John F., Drake George L., Jr, Reeves Wilson), Text. Age, 1955, **19**, № 3, 44, 46, 48 (англ.)

Для придания хлопчатобумажным тканям огнестойкости применяют хлористый тетракис-(оксиметил)-фосфоний (THPC), получаемый при взаимодействии фосфина с HCl. 1808 *г* THPC (95%-ного) растворяют в 1800 *г* воды, после чего добавляют 338 *г* триэтаноламина. Затем готовят второй р-р 1069 *г* триметилолмеламина (придает несминаемость) и 1114 *г* мочевины в 5062 *г* воды. Ткань пропитывают на плюсовке смесью обоих р-ров, сушат 4,5 мин. при 85°, подвергают термич. обработке 4,5 мин. при 142°, после чего следуют промывка холодной и горячей водой и сушка. Придание мягкости ткани достигается пропиткой 4%-ным р-ром катионактивного препарата (Тритон X-400). Триметилолмеламин и мочевина конденсируются с THPC. Мочевина связывает HCl, выделяющуюся в процессе полимеризации. Триэтаноламин стабилизирует р-р при ~20° THPC придает ткани также противогнилостные свойства. В. З.

66280. Усадка тканей и ее измерение. Сохор (Mačkavost tkanin a její měřeni. Sochor Bohuslav), Textil, 1955, **10**, № 9, 277—278 (чеш.)

К числу факторов, влияющих на усадку, относятся состав и строение волокон, их свойства, конструкция пряжи и ткани. Для тканей из искусств. волокон спец. обработки по снижению способности к усадке оказываются более эффективными, чем для изделий из природных волокон, так как первые отличаются более рыхлым строением, имеют круглое поперечное сечение и обнаруживают высокую способность к набуханию. К тому же, при их переработке обычно применяют лишь относительно низкие коэфф. крутки и не отличающиеся

XUM

высокой плотностью структуры ткани, что также способствует глубокому проникновению применяемых синтетич. смол внутрь волокон. Наиболее распространено применение мочевиноформальдегидных смол. З. Б.

66281. **Снижение способности к усадке изделий из гидратцеллюлозных волокон.** Энисхенслин (Schrumpffest-Ausrüstung von Regeneratzellulosen. Aenishänslin R.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, 10, № 9, 459—460 (нем.)

Снизить повышенную способность гидратцеллюлозных волокон к набуханию и к усадке возможно путем блокирования гидроксильных групп за счет образования поперечных «мостиков». Авкозетспособ предусматривает пропитку CH_2O в присутствии оксиэтилцеллюлозы, мягчителя и кислого катализатора (бисульфата и сульфата натрия или дигликолевой к-ты) при pH 1,8, сушку, термич. обработку при 165° в течение 3 мин. и промывку. При обработке кауритом WF 110 применяется CH_2O в связанном виде, напр. метилольные соединения формамида и ацетамида. Связи между альдегидами и целлюлозой можно образовать по способу Дан Ривер X-2 при применении продукта обмена альдегида с кетонами (в простейшем случае CH_2O с ацетоном) в присутствии крахмала и кислого катализатора. По Санфорсет-способу применяют глиоксаль с добавкой поливинилового спирта и щавелевой к-ты в качестве катализатора. Образование на тканях и трикотажных изделиях мочевино- и меламиноформальдегидных смол также снижает способность регенерированной целлюлозы к набуханию и усадке, повышая ее крепость и стойкость к стирке. З. П.

66282. **Защита материалов животного происхождения от плесени и бактерий.** Штурса (Ochrana živočišných materiálů proti plísním a bakteriím Štursa Miroslav), Textil, 1955, 10, № 3, 90 (чеш.)

Для предупреждения развития плесени и бактерий на овечьей, кроличьей и заячьей шерсти (в фетровом произ-ве) рекомендуется добавка в валочные р-ры 0,5—2 *мл/л* HCOOH, не дающей цветных р-ций, затрудняющих последующее крашение. Действие HCOOH достаточно эффективно и обходится дешевле применения борной и салициловой к-т. З. Б.

66283. **Обеспечение качества и мягкости камвольных костюмных тканей, окрашенных в ленте и в полотне.** Визер (Die Qualitäts-und Griffgestaltung bei wollfarbigen und stückfarbigen kahlappretierten Kammgarnanzugstoffen. Wieser J.), Textil-Praxis, 1954, 9, № 6, 569—572 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При отделке камвольных костюмных тканей открытого переплетения рекомендуется: 1) тщательно соблюдать режимы заварки, промывки, фулеровки, широко применяя новые моющие препараты; 2) при заправке в сушильную машину предотвращать натяжение ткани по ширине и по длине, а также не допускать пересушивания; 3) после сушки проводить просмотр ткани и обеспечивать ее охлаждение в течение 1—2 дней; 4) до и после сушки проводить обработку на щеточной машине с пропариванием для придания ткани требующегося влагосодержания; 5) после стрижки проводить просмотр ткани, что способствует также ее охлаждению; 6) применять прессование в гидравлич. прессе; 7) после прессования проводить обработки на усадочной машине и на заключительном декатире и заключительное прессование без нагрева. А. М.

66284. **Методы обработки тканей из штапельного искусственного волокна в Европе.** Форнелли (How Europe's dyers handle spun rayons. Fornelli Domenico), Mod. Text. Mag., 1955, 36, № 8, 43—44 (англ.)

Обзор. С. С.

66285. **Влияние отделки на качество шинного корда из вискозных нитей.** Варзе, Кентелье (Effect of the finisch on the cord yield of rayon tyre yarns. Warzée M., Quinteller G.), J. Text. Inst., 1955, 46, № 1, P123—P136 (англ.)

Образцы кордной вискозной пряжи, обработанной различными отделочными препаратами, при одинаковой крутке, резко отличаются по разрывной прочности. Потеря прочности нитей после вторичной крутки, выражаемая ур-нием [1-(разрывная прочность крученой пряжи/n× разрывная прочность одиночной нити)] × 100, где n — число одиночных нитей в пряже, составляет 15—30%. Установлено, что эта величина не зависит от динамич. коэфф. трения и натяжения в процессе крутки. Действие отделочного препарата на жесткость нитей снижает разрывную прочность пряжи в связи с увеличением статич. коэфф. трения (СК). Между СК и потерей прочности пряжи после вторичной крутки существует линейная зависимость, что частично объясняется увеличением диаметра корда по мере увеличения СК вследствие увеличения угла наклона нитей к продольной оси. Эта часть потери прочности корда названа функциональной потерей. Измерения жесткости обнаружили наличие степенной зависимости между СК и первоначальным модулем кривой «момент скручивания — крутка», а также между СК и энергией скручивания. Сконструирован прибор для определения усилия скручивания при вторичной крутке. При низких значениях СК паковка нитей в корде и распределение крутки более равномерны, что обеспечивает более высокую прочность корда. В. З.

66286. **Вещества—наполнители для аппретуры.** Барбера, Буснелли (Sostanze caricanti per l'appretto. Barbera Aldo, Busnelli Armando), Laniera, 1955, 69, № 9—10, 857—861, 863, 865—873, 875—879 (итал.)

При аппретировании тканей (в частности, из целлюлозных волокон) для придания им пластичности, мягкости, плотности и других требующихся свойств, а также утяжеления применяют ряд специально подбираемых в-в — наполнителей. К растворимым наполнителям относятся Na_2SO_4, $MgSO_4$; к нерастворимым $CaSO_4$, алебастр, каолин, тальк. Гигроскопич. наполнителями являются: глюкоза, глицерин и некоторые минер. соли (NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$), а также рекомендуемый для кондиционирования шерстяных тканей d-сорбитол(CH_2OH-CHOH — CHOH— CHOH — CHOH—CH_2OH). Приводится описание свойств и способов получения и применения отдельных наполнителей. Д. К.

66287. **Хлораминовый метод определения степени одревеснения чесаного стланцевого волокна.** Фридлянд Г. И., Бадьина Е. В., Научн.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та лубяных волокон, 1955, 9, 203—207

Разработан иодометрич. метод определения содержания лигнина в чесаном стланцевом волокне, основанный на применении в качестве окислителя хлорамина Т (*n*-толуолсульфохлорамида Na), преимуществом которого является его большая устойчивость. Сопоставление для ряда образцов методов: Кенига (I), колориметрич. (II) и нового хлораминового (III) показало, что результаты по методам II и III в большинстве случаев близки между собой. Данные методов III и I в некоторых случаях обнаруживают значительные расхождения, по-видимому, объясняемые расходованием хлора не только на лигнин, но и на другие соединения, а также различиями в составе лигнина в отдельных образцах. О. С.

66288. **Микрофотографическое исследование поврежденной шерсти.** Штиберт (Mikrophotographische Untersuchung von geschädigter Wolle. Stiebert Artur), Melliand Textilber. 1956, 37, № 3, 294—296 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Микрохимические исследования участков со светлы-

ми пятнами шерстяного габардина, подвергнутого в процессах отделки заварке, щел. промывке в виде жгутов, карбонизации и крашению металлсодержащим красителем при pH 3,5—3,8, установили, что причиной образования пятен являются, повидимому, щел. повреждения шерсти в промывке в результате неполного растворения примененной соды и длительного вылеживания. А. М.

66289. Метод анализа цистина шерсти и особенности применения. Цан, Трауман (Metodo di analisi della cistina della lana e modalita d'impiego. Zahn H., Traumann K.), Fibre e colori, 1955, 5, № 11, 417—422 (итал.)

См. РЖХим, 1956, 50258

66290. Методы определения pH водных вытяжек из шерсти. Бюлер, Цан (pH-Messungen an Wollextrakten. Arbeitsvorschriften. Bühler Hans Heinrich, Zahn Helmut), Textil Praxis, 1956, **11**, № 1, 76—77 (нем.)

Международная шерстяная текстильная организация разработала метод определения pH водн. вытяжек из шерсти, по которому 3 навески шерсти по 2 *г*, помещенные в сосуды с притертыми пробками, содержащие по 100 *мл* дистил. воды (pH 5—6,5), встряхивают 1 час на лабор. приборе при т-ре помещения, после чего измеряют значение pH получаемого р-ра на потенциометре со стеклянным электродом. Сопоставление результатов, получаемых по этому методу и параллельно по методам «сокращенному» (1 навеска — 3 *г* шерсти в 150 *мл* дистил. воды) и «с нагреванием» (приготовление вытяжки обработкой 3 *г* шерсти 90 *мл* дистил. воды 1 час при 90°), показало, что при исследовательских работах следует применять первый из методов; для технич. целей вполне пригоден второй метод; метод «с нагреванием» дает для щел. образцов неустойчивые результаты. А. М.

66291. Смешанные изделия из шерсти и искусственных волокон. Сообщение 1. Определение содержания шерсти в смесях с вискозным и медноаммиачным штапельным волокном. Цан, Крацш (Über Mischgespinste aus Wolle und Chemiefasern/1. Mitt.: Zur Bestimmung des Wollanteils in Mischgarnen aus Wolle, Zellwolle und Cuprafaser. Zahn Helmut, Kratzsch Erika), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 1, 75—80 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На основе эксперим. сопоставления методов определения содержания шерсти в смесях с целлюлозными искусств. волокнами, основанных на применении KOH, H_2SO_4, $AlCl_3$, установлены преимущества первого из них в части условий осуществления и достигаемой точности результатов. А. М.

66292. Контроль значений pH растворов, применяемых в процессах обработки шерсти. I, II.— (The control of ion concentrations in wool processing solutions.— I, II.—), Text. Recorder, 1955, **73**, № 873, 65—67; 1956, 73, № 874, 59—61 (англ.)

Ход процессов промывки, валки, крашения шерстяных изделий определяется значением pH применяемых р-ров, а также волокна. В случаях щел. р-ции направляемой в крашение шерсти требуется нейтр-ция соответствующего избытка щелочи. Необходимо вести строгий контроль за изменением pH красильного р-ра и вводить добавки (соли, к-ты) для регулирования pH и обеспечения буферного действия. Для создания на волокне pH 5,5—8 применяют $(NH_4)_2SO_4$ и $NH_4H_2PO_4$. Для кислотно хромовых красителей хорошее буферное действие (pH 3,5—5) оказывают HCOOH или CH_3COOH. При pH>5,5 к-ты присутствуют в виде соответствующих солей. При крашении кислотнохромовыми красителями по метахромовому способу, обеспечивающему наибольшую сравнительно с другим способами сохранность шерсти, протрава (1 ч. K_2CrO_4 и 2 ч. $(NH_4)_2SO_4$), вводится до красителя; pH в начале крашения 6,8—7 в конце — 5,6. Рекомендуется вводить в конце процесса CH_3COOH или $(NH_4)_2SO_4$, что снижает pH до 4,9. А. Б.

66293. Анализ вспомогательных текстильных веществ. Хуве (Analisi dei prodotti ausiliari tessili. Hoeve van der), Tinctoria, 1955, 52, № 12, 477—481 (итал.)

Обзор. Библ. 10 назв. Д. К.

66294 П. Электролитическая влажностно-тепловая обработка материалов, обладающих низкой электропроводностью. Бейтс (Electrical wet-heat treatment of materials having poor electrical conductivity. Bates E. B.). Англ. пат. 721352, 5.01.55 [Dyer, 1955, **113**, № 9, 685 (англ.)]

Предлагается влажностно-тепловая электролитич. обработка обладающих низкой электроводностью тканей, смоченных водой или различными реагентами, путем пропуска через систему из пяти или более металлич. изолированных роликов, соединенных с источником переменного или постоянного тока. При этом достигаются двоякого рода эффекты: а) очистка за счет местного повышения т-ры и б) хим. действие реактивов (напр., хлора), выделяющихся при электролизе in statu nascendi. Кроме того, метод позволяет экономить значительные кол-ва тепла сравнительно с обычными способами нагрева путем погружения материала в нагретую или кипящую воду. Так, 30 *кг* трикотажной ткани можно отварить при кипении, затратив всего 3 *квт* энергии. Рекомендуемая конц-ия реактивов (NaOH, NaOCl, NaCl, Na_2SO_4, $(NH_4)_2CO_3$) порядка 0,1%. Метод может быть применен для беления целлюлозных тканей, хлорирования шерсти и т. д. Л. В.

66295 П. Способ обработки полиамидных волокон белящими или моющими составами, содержащими перекиси (Procédé de traitement des fibres de polyamides par des agents de blanchiment ou de lavage contenant des peroxydes) [Deutsche Gold- und Silber Anstalt vormals Roessler]. Франц. пат. 1094713, 24.05.55. [Teintex, 1955, **20**, № 12, 995 (франц.)]

Способ обработки полиамидных волокон моющими или белящими в-вами состоит в проведении обычных операций мойки и беления в ванне, содержащей, кроме обычных реагентов, азотсодержащие органич. соединения или их соли, защищающие волокна от повреждений. Среди этих соединений можно указать содержащие ⩾2 амино-, имино- или нитрильных групп, связанных углеводородной, преимущественно, насыщ. цепью, с содержанием ⩽6 атомов С. Эта цепь может быть прервана гетероатомами и (или) циклич. насыщ. или ароматич. цепями. Одна из амино-, имино- или нитрильных групп может быть первичной, вторичной или третичной или входить в состав амидной или сульфамидной групп или азотсодержащего гетероцикла, а другая из этих групп в этом случае является первичной или вторичной. Таковы, напр. этилендиамин, гексаметилендиамин, N-карбоксиэтилендиамин, пиперазин, N,N'-диметилпарафенилендиамин, парааминобензолсульфамид и 2-метилбензимидазол. О. С.

66296 П. Способ обезжиривания шерсти и извлечения шерстяного жира. Норман (Process for degreasing wool and recovery of wool grease. Norman Daniel P.) [Pacific Mills]. Пат. США 2723281, 8.11.55

Для извлечения шерстяного жира и пота из грязной шерсти ее экстрагируют хлористым метиленом; получаемый жидкий экстракт промывают водой, отделяют водн. фазу с содержанием потовых примесей от неводной, содержащей шерстяной жир. А. М.

66297 П. Жидкие органические вещества с повышенной электропроводностью (Substances organiques liquides de plus forte conductivité électrique) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат.

ХИМ

1094667, 23.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 993, 995 (франц.)]

Новые органич. жидкие составы с повышенной электропроводностью пригодны главным образом для очистки текстильных изделий. Указанное свойство уменьшает аккумулирование статич. электрич. зарядов на изделиях, что уменьшает опасность воспламенения. Эти составы содержат следующие в-ва: I — Одно или несколько таких органич. жидких соединений, в которых число атомов С в среднем $\leqslant 12$, а диэлектрич. постоянная смеси < 8. II Смесь: а) соли многовалентного металла с мол. весом $\geqslant 200$, анион которой является, преимущественно, ароматич. карбоновой к-той (напр., диизопропилсалицилат Са), б) второго соединения с мол весом $\geqslant 200$ и уд. проводимостью 0,1%-ного р-ра в бензоле $\geqslant 10^{-10}$; причем, если это соединение является солью, напр. пикратом тетраизоамиламмония, то его анион и катион отличны от таковых для соли (а). Соотношение соединений (а) и (б) таково, что увеличение электропроводности их смеси должно не менее чем в 5 раз превышать сумму увеличения электропроводности, вызываемого (а) и (б), при их раздельном применении. О. С.

66298 П Составы для замасливания и валки шерсти (Lubricating and fulling wool.) [E. F. Drew & Co. Inc.]. Австрал. пат. 162756, 26.05.55

Предлагаются: 1) устойчивая к к-там эмульсия для замасливания шерстяных смесей, содержащая полиэтиленгликолевый моноэфир высшей жирной к-ты, ненасыщ. триглицерид высшей жирной к-ты и продукт конденсации этаноламина с жирными к-тами растительных или животных масел; 2) устойчивый к к-там валочный р-р, содержащий алкоксиполиэтиленгликолевый моноэфир высшей жирной к-ты. А. М.

66299 П Поверхностноактивные вещества. Нуслейн (Surface active media. Nusslein Joseph) [Metallgesellschaft, A.-G.). Канад. пат. 512072, 19.04.55

Для валки шерсти предлагаются водн. р-ры проявляющих высокую поверхностную активность сложных эфиров фосфорной к-ты (моно- или диэфиры ортофосфорной к-ты или их смеси) без нейтр-ции или с частичной нейтр-цией до рН 1,7. А. М.

66300 П. Способ снижения способности к свойлачиванию шерсти и других волокон животного происхождения. Холл, Вуд (Verfahren zur Herabsetzung des Verfilzens von Wolle od. dgl. tierischem Material. Hall Archibald John, Wood Frederick Charles [Tootal Broadhurst Lee C°. Ltd]. Пат. ФРГ 936326, 7.12.55

Для снижения способности к свойлачиванию шерсти и других волокон животного происхождения, а также изделий из них предлагается обработка их смесью: а) щел. в-ва (со щелочностью выше, чем у аммиака); б) органич. р-рителя для щел. в-ва; в) смешивающегося с р-ром щел. в-ва в органич. р-рителе углеводорода, практически не растворяющего щел. в-ва; г) воды в количестве, не превосходящем предельно растворимого в реакционной смеси. В качестве щелочей и р-рителей применяют в-ва, описанные в пат. 932604 (РЖХим, 1956, 59457). В качестве не растворяющих щелочи углеводородов, содержание которых в смеси выше, чем органич. р-рителя, пригодны: керосин, гексан, бензин, хлорированные углеводороды, ароматич. или гидроароматич. углеводороды (толуол, тетрагидронафталин), пиридин, кетоны, сложные и простые эфиры, высшие спирты. Пример: шерсть обрабатывают 1 час без нагрева в смеси 90 ч. трихлорэтилена и 10 ч. р-ра 5,9 *г* NaOH в 100 *мл* метилового спирта и параллельно в аналогичных условиях, но без введения в смесь трихлорэтилена. Достигаемый эффект уменьшения свойлачивания при промывке в первом случае выше, чем во втором. А. М.

66301 П. Снижение способности шерсти к усадке. Пеккем (Stabilizing wool against shrinkage. Peckham Stockman C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 510700, 8.03.55

Для снижения способности шерстяных изделий к усадке в смеси, служащие для их выработки, вводят совместно с шерстью 15—40 вес.% штапельного акрилонитрильного волокна (содержание акрилонитрила 85%) или волокна из сополимера 95% акрилонитрила и 5% 2-винилпиридина (мол. вес сополимера 40 000—250 000). А. М.

66302 П. Обработка текстильных изделий, снижающая их способность к усадке и свойлачиванию (Treatment of textiles to render the same highly resistant to shrinkage and felting.) [Holeproof Ltd]. Австрал. пат. 164269, 4.08.55

Для снижения способности шерстяных и смешанных изделий к усадке и свойлачиванию предлагается обрабатывать их газообразным хлором до присоединения шерстью 0,2—1% хлора от ее веса. Далее проводится пропитывание этих изделий р-ром, содержащим 1—3,5% от их веса меламиноформальдегидной смолы, высушивание и термич. обработка. А. М.

66303 П. Способ крашения и подцветки высокополимерных соединений в водных растворах (Procédé pour la teinture et la coloration en bain aqueux des macromolecules) [Walbaum et Co.]. Франц. пат. 1077195, 4.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 495 (франц.)]

Для крашения и подцветки в водн. среде высокополимерных в-в (полихлорвинила, полиамидов, полистирола, полиэфиров, ацетилцеллюлозы) в виде волокон или нитей при т-ре $\leqslant 100°$ применяют р-ры красителей для жиров с добавкой обладающих поверхностно-активными свойствами органич. соединений с содержанием > 10 атомов С (напр., продуктов конденсации окиси этилена с касторовым маслом, стеариновым или олеиновым спиртами, канифолью, стеариновой или олеиновой к-той, хлоридом гексадецилтриметиламмония и т. д.). Эти в-ва должны хотя бы частично растворяться в окрашиваемом высокомолекулярном в-ве. Л. Б.

66304 П. Способ и аппарат для обработки жидкостями пряжи и аналогичных материалов. Армстронг (Procédé et appareil pour le traitement de fils et de produits simillaires par des liquides. Armstrong Luke) [Tootal Broadhurst Lee Co., Ltd]. Франц. пат. 1094615, 23.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 993 (франц.)]

Способ непрерывной обработки жидкостями материала, находящегося в движении, напр., аппретирования тканей, шлихтования пряжи и крашения текстильных изделий, состоит в том, что их пропускают между двумя вращающимися валиками. Применяемая для обработки жидкость поступает в корыто, находящееся в углублении между валиками или в месте соприкосновения с одним или обоими валиками, причем валики не погружаются в расположенную под ними жидкость. Корыто может быть полностью образовано периферич. поверхностями валиков, или же частично также перегородками, имеющими форму углубления. Оно может быть образовано также периферич. поверхностью нижнего валика и дополнительного малого вспомогательного валика. О. С.

66305 П. Препарат для ускорения крашения волокон животного происхождения и метод его приготовления. Гуаско (Agent for dyeing animal fibres and method of making same. Guasco Luigi). Пат. США 2723262, 8.11.55

Для приготовления препарата, ускоряющего крашение волокон животного происхождения кислотными и кислотно-хромовыми красителями, шерсть (1 *кг*) нагревают в аппарате с обратными холодильником

45 мин. в присутствии метилсульфокислоты (96 *г*) и воды (10 *л*). Реакционную смесь охлаждают до т-ры помещения, прибавляют 205 *г* эфира метилборной к-ты, нейтрализуют р-р щелочью и выпаривают его под вакуумом. А. М.

66306 П. Крашение ацетатного волокна кубовыми красителями. Килби, Хиндл (Sound track recording. Kilby W., Hindle W. H.) [National Film Board]. Англ. пат. 716854, 13.10.54 [Dyer, 1955, **113**, № 6, 451 (англ.)]

Предлагается метод крашения ацетатного волокна кубовыми или сернистыми красителями с применением щелочи и восстановителя при 80—100°. Для облегчения пропитки и выравнивания можно вводить в ванну вспомогательные в-ва, а также в-ва для набухания волокна. Опасность омыления ацетатного волокна щелочью устраняется в связи с малой длительностью ее действия. Пример: Трикотажную ткань окрашивают 6 сек. при 90° в водн. р-ре, содержащем краситель, NaOH, $Na_2S_2O_4$ и вспомогательное в-во (кальсолен ойл ХС). Крашение можно проводить в аппарате с расплавленным металлом. З. П.

66307 П. Способ повышения прочности окраски эфиров целлюлозы к отходящим газам (Verfahren zur Verbesserung der Abgasechtheit von gefärbten Celluloseestern und -äthern) [Badische Anillin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 928402, 31.05.55

В развитие пат. 925042 (РЖХим, 1956, 59454) предлагается способ повышения прочности окраски простых и сложных эфиров целлюлозы к отходящим газам, обработкой до, во время или после крашения или печатания растворимыми в воде продуктами взаимодействия алифатич. нитрилов, содержащих в молекуле $\geqslant 1$ первичной или вторичной аминогруппы, с альдегидами, особенно с формальдегидом (I), и бисульфитами, напр. $NaHSO_3$ (II). Пример: 100 *г* ткани из ацетатного волокна окрашивают в р-ре, содержащем в 2 *л* воды 0,3 *г* диспергированного 1,4-диаминоантрахинона и 1 *г* продукта р-ции 1 мол. 4,4′-диаминодициклогексилметан-N, N′-дипропионитрила (III) с 2 мол. I и 2 мол. II; получаемая фиолетовая окраска очень прочна к отходящим газам. Приведены также примеры крашения с использованием продуктов р-ции I и II с 2,2-(4,4′-диаминодициклогексил)-пропан-N, N′-дипропионитрилом; 1,2-(4,4′-диаминодициклогексил)-этан-N, N′-дипропионитрилом; со смесями 2 мол. III и 1 мол. циклогексиламинпропионитрила (IV); 2 мол. III и метил — IV, III и β-(N-этиламино)-пропионитрила; 1 мол. N-метиламинопропионитрила и 2 мол. III, при применении в качестве красителей 1,4-ди-(метиламино)-антрахинона; 1, 4, 5, 8-тетрааминоантрахинона; 1-амино-2-метил-4-оксиантрахинона и 1, 4, 5-триаминоантрахинона. Ю. В.

66308 П. Способ и аппарат для крашения и других процессов обработки текстильных изделий с применением расплавленного металла. Ханней, Килби (Process and apparatus for dyeing or performing related processes upon textiles using molten metal. Hannay Robert Stewart Erskine, Kilby William). Пат. США 2693995, 9.11.54

Рабочий р-р (р-р красителя) помещают в виде слоя жидкости над расплавленным металлом. Текстильный материал бесконечной длины пропитывают при пропуске через указанный р-р и, без доступа воздуха, пропускают через расплавленный металл. Ткань при этом подвергается равномерному отжиму, р-р проникает вглубь ткани, что способствует протеканию хим. р-ций. Т-ра плавления металла должна быть $\leqslant 100°$ и ниже т-ры кипения рабочего р-ра. Приведена схема аппарата. З. П.

66309 П. Способ крашения и печатания текстильных материалов. Миллер (Ornamentation of textile materials. Miller William S.) [The Calico Printers Association Ltd]. Канад. пат. 509219, 18.01.55

Для крашения текстильных целлюлозных материалов готовят водн. р-р смеси основного красителя и соли щел. металла лакообразующей неорганич. к-ты (фосфорной, мышьяковой или кремневой) и комплексообразующей к-ты (молибденовой или вольфрамовой). Добавкой щелочи и неорганич. буферной соли устанавливают и поддерживают в р-ре pH 5—12,5, что предотвращает осаждение лака. После крашения ванну подкисляют водн. р-ром или парами HCOOH для осаждения лака внутри волокон. Для получения печатной краски к описанному р-ру добавляют загуститель и гигроскопич. в-во. После печатания, сушки, запаривания проводят обработку HCOOH. О. С.

66310 П. Способ печатания тканей (Procédé pour l'impression de tissus) [Star Stampa Tessuti Artistici S. p. A.]. Франц. пат. 1093871, 10.05.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 164 (франц.)]

Разработан способ одноцветной или многоцветной печати, при котором наложенная окраска не сдвигается относительно рисунка, независимо от движения ткани в продольном или поперечном направлении, которому она может подвергнуться при обработке. По этому способу сначала печатают по одному из обычных типографских способов печати (литографской, офсетной и др.) на недеформируемой подкладке обычными печатными красками или р-рами, с содержанием также намечаемых к применению красителей. Чтобы облегчить последующий переход красителя на ткань, на подкладку предварительно наносят состав, содержащий, напр. парафин, канифоль, полисульфорицинолеат Na, стеарат Zn, или же марсельское мыло, стеарат Zn, мыло «Монополь», воду. Затем на подготовленной подкладке печатают рисунок. В случае офсетной печати в состав печатной краски вводят толуол, «Альбертол», вазелиновое масло, полисульфорицинолеат Na. Для перевода печати с подкладки на ткань их пропускают совместно между отжимными валами. Предварительно ткань пропитывают способствующими последующему проявлению окраски в-вами на обычном оборудовании. О. С.

66311 П. Обработка пряжи, содержащей кератиновые волокна. Пауэрс, Коэн (Treatment of yarns comprising keratinous fibers. Powers Donald H., Cohen Oscar P.) (Monsanto Chemical Co.). Пат. США 2723213, 8.11.55

Для фиксирования крутки пряжи, содержащей кератиновые волокна, ее погружают на период < 10 мин. в водн. р-р: 1) водорастворимого продукта частичной конденсации метилированного метилолмеламина и 2) органич. меркаптосоединения, растворимого или диспергируемого в воде (меркапто-алифатич. моно-или полиосновные спирты, меркапто-алифатич. карбоновые к-ты и их соли). Следует предусмотреть нанесение на пряжу производного меламина в кол-ве 5—20% от ее веса и меркаптосоединения (5—50% от веса первого продукта). Затем пряжу подвергают сушке и термич. обработке. А. М

66312 П. Способ придания тканям водоупорности. Коллингс (Procédé pour rendre les tissus hydrofuges. Collings William R.) [Dow Corning Corp.]. Франц. пат. 1097096, 29.06.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 157 (франц.)]

Для придания водоупорности ткани из целлюлозных волокон: 1) замачивают в воде, 2) обрабатывают способными гидролизоваться силанами, щел. солями органосиланолей или силоксанов, содержащими на 1 атом Si 1—2,5 углеводородных (напр. метиловых)

XUM

радикала, применяемыми в виде р-ров, эмульсий или паров; 3) подвергают механич. обработке для усадки; 4) нагревают при т-ре $> 38°$. А. М.

66313 П. Способ улучшения свойств текстильных волокон пропиткой силиконами. Карре (Procédé pour le renforcement, l'enrichissement et l'augmentation des qualités textiles des fibres de toutes natures par imprégnations siliconiques. Carré J.). Франц. пат. 1089817, 22.03.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 171 (франц.)]

Способ придания текстильным волокнам свойств износоустойчивости и водоупорности при сохранении воздухопроницаемости состоит в пропитке их арилсиликоновыми или алкиларилсиликоновыми производными в присутствие или в отсутствие других в-в. Одновременно вводят внутрь волокон органосилициевые производные с силикоуглеродной, галоидосилициевой или сульфосилициевой цепью. Фиксирование одного или нескольких составляющих смеси может происходить путем полимеризации на волокне, конденсации или изменения pH или rH ванны. Силиконовая смесь может быть в форме либо эмульсии типа «масло в воде» или «вода в масле», либо р-ра в жидкости с равной плотностью. Обе обработки можно производить также последовательно одну за другой. О. С.

66314 П. Способ обработки текстильных изделий из гидратцеллюлозных волокон (Verfahren zur Behandlung von Textilstoffen insbesondere aus regenerierter Cellulose) [Cluett, Peabody & Co., Inc.]. Пат. ФРГ 930746, 25.07.55

Для придания изделиям из гидратцеллюлозных волокон несминаемости, прочной извитости, повышенного сопротивления истиранию, безусадочности их обрабатывают в кислой среде 1,12—7,5%-ным водн. р-ром глиоксаля в присутствии катализатора при pH 1—3 с последующим отжимом и нагреванием при т-ре $\geqslant 100°$. Для придания ткани большей устойчивости к стирке к р-ру глиоксаля добавляют $< 1\%$ поливинилового спирта. В качестве катализатора применяют нелетучее соединение, повышающее кислотность среды при нагревании, напр. 0,1—2,0%-ный р-р щавелевой к-ты. В качестве добавки можно применять также соли Al. Пример: ткань из вискозного волокна обрабатывают р-ром, содержащим в 1 *л* 120 *мл* 30%-ного р-ра глиоксаля и 15 *г* щавелевой к-ты (pH 1,25). После 10 сек. пропитки ткань отжимают до остаточного содержания 130% р-ра от ее веса и сушат на шпаннраме при 120° до первоначального веса. Затем следуют термич. обработка (5 мин. при 140°), промывка и сушка в свободном состоянии. Обработанная ткань после 5 стирок усаживается на $< 1\%$. При добавлении к р-ру глиоксаля 1% поливинилового спирта в кислой среде на ткани образуется защитная водонерастворимая пленка, не ухудшающая мягкости. А. П.

66315 П. Состав для пропитки текстильных и фетровых изделий. Гине (Composition pour l'imprégnation des matières fibreuses et poreuses notamment des feutres et des textiles. Guinet E. A.). Франц. пат. 1097454, 6.07.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 157 (франц.)]

Для придания текстильным и фетровым изделиям водоупорности, повышения их звукоизолирующих свойств и сопротивления коррозии и истиранию применяют состав, содержащий воду; смачиватель (сульфированные спирты и др.); умягчающее в-во (растворимое масло); фиксирующее в-во (TiO_2); силикат в соотношениях, изменяемых в зависимости от требующихся свойств изделия. А. М.

66316 П. Ткань, защищенная серебром, и способ ее изготовления. Ренолд (Silver protecting cloth and process of making the same. Renold Adolph) [Bates Manufacturing Co.]. Пат. США 2701238, 1.02.55

Для получения ткани, защищенной серебром, применяют состав из водонерастворимого соединения Ag, реагирующего с H_2S, и твердого наполнителя типа крахмала, а также модифицированного или частично расщепленного крахмала. Вводится $> 0,5$ ч. наполнителя на 1 ч. соединения серебра, но с тем, чтобы избыток наполнителя не привел бы к отсутствию взаимодействия соединения Ag с H_2S после осаждения на ткани. Соединение Ag и наполнитель размалывают и диспергируют вместе в виде тонкой суспензии в высыхающем масле (1 ч. соединения серебра на $> 0,5$ ч. масла). Указанный состав не должен содержать водорастворимых солей. З. П.

66317 П. Пропитанная смолой найлоновая ткань с высокой прочностью и способ ее изготовления. Пейнтер, Фризоли (High tear strength resin-coated nylon fabric and method of making the same. Painter Earle V., Frisoli Leonard D.) [Fabric Research Lab., Inc.]. Пат. США 2702764, 22.02.55

Водоупорную ткань с содержанием полиамидных волокон пропитывают каучуком и поливиниловыми смолами с разбавителем. Смола образует на поверхности ткани сплошной, непроницаемый слой, а разбавитель способствует уменьшению коэфф. трения между волокнами, нитями, а также между тканью и нанесенным слоем, обеспечивая ткани высокое сопротивление к истиранию. З. Б.

66318 П. Усовершенствованный способ аппретирования тканей. Дефонтене (Perfectionnements apportés aux procédés d'apprêtage de tissus. Defontenay P. A.). Франц. пат. 1093481, 5.05.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 172 (франц.)]

Для аппретирования тканей из хлопка, вискозного штапельного и стеклянного волокна, в частности, предназначенных для нанесения на них абразивов, их обрабатывают р-ром Na_2SiO_3 или K_2SiO_3 в присутствии $CaCO_3$ с добавкой красителей, пластификаторов, фунгицидов и др. Напр., применяют состав, содержащий в необходимых соотношениях Na_2SiO_3, воду, $CaCO_3$, TiO_2, CH_2O и бутилфталат. Обработку производят на пропиточных машинах с раклями, щетками, валами или путем погружения в р-р на холоду с последующей сушкой при несколько повышенной т-ре. После сушки ткань обрабатывают наждаком, что придает ей бархатистость. О. С.

66319 П. Способ и оборудование для обработки тканей растворами смол, способных конденсироваться или полимеризоваться при нагревании (Verfahren und Vorrichtung zum Veredeln von Gewebebahnen unter Tränken der Bahn mit in der Wärme kondensierenden bzw. polymerisierenden Flottenbestandteilen) [Fa. A. Monforts.]. Пат. ФРГ 928708, 10.06.55

Обычно при обработке тканей р-рами смол, способных конденсироваться при нагревании, проводимой для снижения сминаемости и способности ткани к усадке, одновременно повышается жесткость ткани и снижается ее сопротивление истиранию. Чтобы этого избежать, предлагается ткань после пропитки р-ром продукта частичной конденсации смолы нагревать не до полного завершения процесса конденсации, а, прервав конденсацию, подвергнуть увлажнению, замачиванию или запарке и после этого вновь применить нагрев в мягких условиях. В результате неполного завершения процесса конденсации смол на ткани последняя не теряет своей эластичности, и прочность к истиранию не снижается. Вторичное увлажнение или орошение ткани производят непрерывно, причем к воде добавляют смачиватель и жиросодержащие эмульсии. После увлажнения, орошения или запарки ткани она проходит

XUM

через каландр с сукном. Разработана также схема аппаратурного оформления процесса. А. П.

66320 П. Способ получения устойчивых местных гофрированных эффектов (Procédé pour la préparation d'effets de gaufrage locaux la préparation d'effets de gaufrage locaux permanents et produits conformes à ceux obtenus) [Heberlein & Co. Akt-Ges]. Франц. пат. 1091335, 9.04.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 171—172 (франц.)]

Устойчивые местные гофрированные эффекты рядом с неизмененными гладкими участками получают путем нанесения, согласно рисунку, перед гофрированием преконденсата синтетич. смолы с последующей термич. обработкой гофрированной ткани. После промывки ткань обрабатывают р-ром нейтр. или щел. в-ва, вызывающего набухание ($NaOH$ 10—15%-ным, разб. р-ром K_2CO_3 или $ZnCl_2$, или $Ca(CNS)_2$), но не вызывающего усадки или пергаментизации. Местный гофрированный эффект может быть получен либо печатанием по рисунку перед гофрированием преконденсатом синтетич. смолы, либо пропитыванием всей ткани этим в-вом при резервировании соответствующих участков в-вами, препятствующими конденсации смолы. Можно использовать преконденсаты CH_2O с мочевиной, тиомочевиной, ацетилендиуреин и его производные и т. д. К этим смолам могут быть добавлены красители, пигменты или соединения, их образующие. О. С.

66321 П. Усовершенствование тканых изделий. (Perfectionnements apportés aux articles du genre des tissus) [Ets. Georges Risler]. Франц. пат. 1090699, 1.04.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 173 (франц).]

Для получения муаровых и переливающихся эффектов накладывают друг на друга 2 или несколько тканей, из которых, по крайней мере, одна прозрачна. На каждую из этих тканей предварительно в ткачестве или путем печатания нанесен рисунок. Совмещение рисунков при наложении тканей и создает различные эффекты. Эти изделия отличаются тем, что они состоят не менее, чем из 2 тканей, свободно соприкасающихся между собою. Получаемый муаровый эффект постоянно изменяется при изменении относительного положения обеих тканей, а также при изменении их положения по отношению к наблюдателю. Предусматривается также возможность использования тканей с цветными рисунками. О. С.

66322 П. Способ производства текстильных материалов со сплошной поверхностью из элементарных волокон без применения прядения и ткачества. Черини (Procédé pour la fabrication de produits textiles à surface continue, par des agglomérés de fibres élémentaires, sans filage, ni tissage. Cerini L.). Франц. пат. 1093232, 2.05.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 175—176 (франц.)]

Для произ-ва нетканых текстильных материалов односторонних или двусторонних из волокон шелка-сырца, отбеленных или окрашенных, с попеременным чередованием волокон и окрасок, непрерывный холст из волокон пропитывают на машине с отжимными валами жидкостью, содержащей определенное кол-во латекса в присутствии вспомогательных в-в. Обработку проводят в одной или нескольких ваннах. В первом случае к составу, содержащему необходимое кол-во латекса, добавляют р-р метилцеллюлозы и крахмала, затем арилалкилсульфонат и казеин. После этого вводят водн. пасту из ZnO, серы и органич. ускорителя, затем тальк и мел. В случае обработки в двух последовательных ваннах в первую ванну того же объема вносят $\sim 1/3$ по весу вышеуказанных продуктов, но без серы и ускорителя, а во 2-ю ванну — остальные $2/3$, а также серу и ускоритель. Перед обработкой во 2-й ванне материал сушат. О. С.

66323 П. Способ получения изделий типа ковров, мебельного плюша и др. (Procédé pour la fabrication d'objets imitant des tapis, moquettes et articles analogues) [Bolyvel]. Франц. пат. 1081611, 21.12.54 [Ind. text, 1955, № 819, 141 (франц.)]

Для получения дешевых изделий типа ковров, мебельного плюша и др., обладающих высокой прочностью и гибкостью, приклеивают с помощью подходящего клеящего в-ва волоконца вискозы или других волокон на поверхность картона, битуминированного картона, бумаги, ткани, виниловой пленки и др. В качестве клеящего в-ва применяют водн. эмульсию смолы, полимеризуемой при 120—140°, либо клей на основе неопрена или синтетич. каучука, полимеризуемого в присутствии вулканизатора и выдерживающего т-ру 80—110°, напр., водн. эмульсии виниловой смолы со смолами типа эпокси или смолы на основе бутадиена или неопрена. Лист картона, навернутого на цилиндр, развертывают с равномерной скоростью, намазывая на него клей с помощью ракли; а затем пропускают под вращающимся ситом, выбрасывающим волоконца вискозы, придавая им желаемое направление. Далее сушат при 80—140° в зависимости от разновидностей клея. Неприклеенные волокна сдуваются действием вытяжного вентилятора. О. С.

См. также: Определение силиконов в текстиле 65385. Гнилостойкие ткани 65637. Структура шерстяных волокон 19565Бх. Сточные воды 65950. История 64070.

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

66324 П. Способ получения нечувствительных к толчку и удару прессованных зарядов циклотриметилентринитрамина. Шнурр (Verfahren zur Herstellung von stoß — und schlagunempfindlichen Preßlingen aus Cyclotrimethylentrinitramin. Schnurr Walther) [Dynamit-Actien-Gesellschaft vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 768084, 16.06.55

К циклотриметилентримину (гексогену) добавляют до 30% порошкообразного алюминия и до 10% какого-либо флегматизатора, напр., монтан-воска или продукта хлорирования нафталина. Выпрессованные из таких смесей заряды обладают не только пониженной чувствительностью к механич. воздействиям, но и большей плотностью и повышенной работоспособностью (плотность 1,72—1,76, вместо 1,70 для чистого гексогена, расширение в бомбе Трауцля 505—550 *см*³ вместо 170 *см*³ для чистого гексогена). М. Ф.

66325 П. Несветящийся воспламенительный состав. Хейскелл (Dark burning igniter composition. Heiskell Raymond H.). Пат. США 2716599, 30.08.55

Композиция высокостабильного несветящегося воспламенителя включает 45—85% трехокиси висмута, 15 — 55% MnO_2 и до 10% связующего или смазочного материала. Г. М.

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

66326. Силиконы в медицине и фармации. Левин (The silicones in medicine and pharmacy. Levin Ronald), Manufact. Chemist, 1955, 26, № 4, 157—160 (англ.)

Силиконы применяются как основа или составная часть в мазях, кремах, эмульсиях, линиментах для

XИM

лечения кожных заболеваний; для покрытия таблеток, пилюль и капсуль с целью защиты их от влаги и кислорода воздуха; для обработки стенок стеклянной посуды, что уменьшает их смачиваемость водой и др. И. Г.

66327. Влияние содержания бора в «нейтральных» стеклах. I. Карреро (Eine Auswirkung des Bor-Gehaltes von «Neutral»-Glas. I. Mitteilung. Carrero J. Gonzalez), Pharmac. acta helv., 1955, **30**, № 3, 81—92 (нем.; рез. франц., итал.)

Автор указывает на то, что знания состава и вопросов испытания применяемого в фармацевтич. практике стекла абсолютно неудовлетворительны, и показывает это на примере отдачи соединений бора (**I**) р-рам глюконата кальция и глицерина. Содержащие всегда силикаты **I**, бедные щелочью стекла, в зависимости от продолжительности кипячения и от т-ры, отдают вышеупомянутым р-рам различные кол-ва соединений **I**, причем р-ция р-ров сдвигается в сторону кислой. Л.М.

66328. Экстракция растворителями в фармацевтической промышленности. Дофен (L'extraction par solvants dans l'industrie pharmaceutique. Dauphin J.), Prod. pharmac., 1955, **10**, № 1, 25—33; № 2, 98—106 (франц.)

Рассматриваются разнообразные виды экстракции антибиотиков, витаминов, глюкозидов, а также солей редких и расщепляющихся элементов. Дается математическая обработка процессов экстракции и описание новейшей непрерывно действующей аппаратуры: колонны Шейбеля, экстрактора Подбельняка, экстрактора Лувеста, а также теоретич. разбор их работы. О. М.

66329. Аппаратура для крупных и мелких фармацевтических производств, вспомогательные средства и инструменты. 34. Мембранный фильтрующий слой «Шлейхер и Шюль», тип СМ 1121 для стерильного фильтрования. Бютикофер, Мюнцель (Pharmazeutische Groß-und Kleinapparaturen, Hilfsmittel und Utensilien. 34. Die Membranfilterschichten «Schleicher und Schüll» Typ CM 1121 zur Keimfiltration. Bütikofer, E., Münzel K.), Schweiz. Apoth.-Ztg., 1954, **92**, № 23, 437—441 (нем.)

Установлено, что данный фильтр позволяет получать фильтраты, не содержащие волокон; в нем не обнаруживаются тяжелые металлы или какие-либо другие в-ва; pH фильтрата не меняется по сравнению с нефильтрованным р-ром; фильтр позволяет осуществлять стерильную фильтрацию в присутствии спор микроорганизмов. Часть 33 см. РЖХим, 1956, 1996. Л. М.

66330. Данные о действии света на лекарственные средства. Давид (Adatok a fény gyógyszereinkre gyakorolt hatásához. Dávid Agoston), Gyógyszerész, 1955, **10**, № 6, 110—112 (венг.)

Исследовалось окисление кислородом Fe^{2+}-(**I**) и J^--(**II**) ионов и глюкозы (**III**) активированное освещением угольной дугой (Д), 10 час. 7—10° и кварцевой лампой (К). 1 час, 20°. Освещение Д не влияло на конц-ии **I**, **II** и **III**; освещение К приводило к заметным изменениям конц-ий исследуемых в-в, при чем отмечено образование из **III** глюконовой кислоты Г. Ю.

66331. Вопросы совместимости новейших лекарственных препаратов. Кнабе (Inkompatibilitäten neuerer Arzneimittel. Knabe Joachim), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 4, Dtsh. pharmaz. Ges., 62—66 (нем.)

Рассматриваются свойства некоторых новейших препаратов, затрудняющие применение их в смесях, вызванные щел. или кислотным характером препарата, его окисляющим или восстанавливающим действием и т. п. О. М.

66332. Вкусовые вещества. Применение их в лекарственных средствах. Этчелс (Flavouring agents. Their use in the dispensing of medicines. Etchells D.), Chemist and Druggist, 1955, **163**, № 3919, 376, 379 (англ.)

Рассмотрены вопросы зависимости вкуса от хим. строения и применение вкусовых и душистых в-в при приготовлении лекарств; приведено несколько примеров рецептур этого рода. В. У.

66333. Молекулярные соединения сульфапрепаратов. Найто, Сираи, Ода (サルファ剤の分子化合物について. 内藤多喜夫, 白井秀明, 織田範一), 名古屋市立大學藥紀要, Нагоя-сирицу дайгаку якугаку — букиё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1953, № 1, 51—54 (япон.; рез. англ.)

Образование комплексных соединений было установлено между гомосульфамином и сульфацетамидом, сульфатиазолом, фенилсульфатиазолом, сульфадиазином, иргафеном и сульфаизоксазолом, а также между диаминодифенилсульфоном и сульфанилилтиомочевиной. Указанные соединения получают в виде кристаллов из соответствующих р-рителей и их растворимость оказалась гораздо выше, чем исходных сульфапрепаратов. Л. М.

66334. Соли гексаметилен-*бис*-диметилсульфония, обладающие ганглиоплегической активностью. Д'Амико, Джуджоли-Бузакка (Sali di esametilen-*bis*-dimetilsolfonio ad attivita'ganglioplegica. D'Amico A., Giuggioli Busacca C.), Farmaco. Ed. scient., 1955, **10**, № 4, 192—196 (итал.; рез. англ.)

Приведено получение бромистого и иодистого гексаметилен-*бис*-диметилсульфония общепринятыми методами, но с усовершенствованиями, позволяющими применять их в области пром-сти. Полученные соединения обнаружили ганглиоплегич. активность и низкую токсичность. Л. М.

66335. Разделение некоторых алкалоидов хроматографированием на бумаге. Каронна, Бруно (Saggi cromatografici su carta di alcuni alcaloidi. Caronna G., Bruno S.), Farmaco Ed. scient., 1955, **10**, № 8, 497—501 (итал.; рез. англ.)

Были использованы водн. р-ры нескольких оснований в различных конц-иях, а именно: аммиака, метил- и этиламина. Отмечено, что хроматограммы стрихнина, атропина, кокаина, героина, бруцина, морфина, хинина, дионина, хинидина, цинхонина, кадаверина, никотина, кодеина вполне пригодны для определения RF. Проведенным сравнением RF, полученных восходящим методом и методом вращающегося круга, установлено, что последний дает более высокие цифры, как это уже отмечалось ранее, при разделении неорганич. в-в хроматографич. методом. Л. М.

66336. Определение происхождения опиума. Часть I. По составу золы. Бартлет, Фармило (The determination of the origin of opium. Part I. By means of the composition of the ash. Bartlet J. C., Farmilo C. G.), Canad. J. Technol., 1955, **33**, № 3, 134—151 (англ.)

Разработан способ определения происхождения и случаев фальсификации опиума по составу золы. Кол-во K, Ca и Na определяют фотометрически, фосфат — способом молибденовой сини, SiO_2, Fe, Al, Ti, Mg, B, Mn, Mo, Cu, Sn и Pb определяют спектрографически. Описано применение метода к 102 образцам. Опиум различных географич. районов отличается характерными свойствами в указанном отношении. См. также РЖХим, 1956, 20553. Л. М.

66337. Примеси хинных алкалоидов в хлоргидрате хинина. Дафф (Other cinchona alkaloids in quinine HCl. Duff D. J.), Pharmac. J., 1955, **174**, № 4777, 410 (англ.)

Определение примесей других алкалоидов хинной корки в хлоргидрате хинина, описанное в Британской

XUM

Фармакопее, ненадежно и сложно. Разработан способ, основанный на применении миним. кол-ва сульфата Na для превращения хлоргидрата хинина в сульфат (на 1 *г* хлоргидрата берется 0,210 *г* безводн. измельченного Na_2SO_4). О. М.

66338. **Определение хинина в хинном аперитиве методом хроматографии на бумаге. Бонастр** (Évaluation de la quinine des quinquinas apéritifs par chromatographie sur papier. Bonastre Jean), Ann. falsific. et frandes, 1955, **48**, № 555, 109—113 (франц.)

Для отделения минер. солей, таннина и пр. мешающих хроматографич. определению хинина (I), аперитив (25—50 *мл*) после прибавления 2,5—5 *мл* н. NaOH экстрагируют эфиром. Эфир упаривают, остаток растворяют в 5%-ной CH_3COOH и доводят объем точно до 2,5 *мл*. Хроматограмму проявляют реактивом Драггендорфа. Эталоном служит 0,1%-ный р-р I в 5%-ной CH_3-COOH. Граница применения метода 2,5—20 γ хинина. А. Т.

66339. **Устойчивость растворов хлоргидрата морфина для инъекций. Молнар** (Stabilita morfinhydrochloridovych injekcii. Molnár Ladislav), Farmácia, 1955, **24**, № 5, 131—139 (словац.; рез. русс., нем.)

Исследованы различные факторы: влияние ампульного стекла, pH, различных стабилизаторов и присутствие тяжелых металлов на стойкость р-ров хлоргидрата морфина для инъекций. Полученные результаты представлены в таблицах. Лучшей стабилизацией является прибавление 0,2% $NaHSO_3$ и наполнение ампул в среде CO_2. В. У.

66340. **К определению морфина. Хун** (Notiz zur Morphinbestimmung. Huhn W.), Pharmazie, 1955, **10**, № 4, 243 (нем.)

Проверка бромометрич. способа Зыка для колич. определения морфина (I) (см. РЖХим, 1956, 55902), показала его неточность. Так, 10,5 *мг* хлоргидрата I [т. пл. 303°, эвтектич. т-ра с дициандиамидом 174—176° (неиспр.)] потребляли при 3-кратном титровании 2,08; 1,26 и 1,91 *мл* 0.1 н. р-ра Br_2, что соответствует 11,8—19,5 *мг* хлоргидрата I. Поэтому автор рекомендует пользоваться методом, дающим точные результаты, при незначительной затрате времени, и состоящим в получении по Манниху эфира из I и 1-хлор-2,4-динитробензола с последующим титрованием продукта р-ции. Н. Г.

66341. **Рацемизация l-гиосциамина. Розенблум, Тейлор** (The racemisation of laevo-hyoscyamine. Rosenblum E. J., Taylor W. S.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1955, **7**, № 5, 328—333 (англ.)

При всех опытах рацемизации l-гиосциамина максим. выход атропина не превышал 92%. Остальное — троповая к-та, тропин, апоатропин, белладонин. Скорость рацемизации возрастает с повышением т-ры и конц-ии щелочи. Этилат Na в этаноле дает больший эффект, чем NaOH. Аутарацемизация протекает в алкогольных р-рах и при отсутствии оснований. Она ускоряется с повышением т-ры и полярности р-рителя. Никакой рацемизации не наблюдается при нагревании в неполярных р-рителях. Неотделимо от рацемизации происходит гидролиз или алкоголиз в тропин и троповую к-ту и дегидратация в апоатропин. О. М.

66342. **Данные к определению алкалоидов спорыньи раствором *n*-толуолсульфокислоты в хлороформе. Дьенеш** (Adatok az anyarozsalkaloidok meghatározásához kloroformos p-toluolszulfosavval. Gyenes István), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 3, 89—90 (венг.; рез. англ.)

Определяют содержание оснований в кристаллич. соединениях алкалоидов спорыньи (I) (напр., эрготоксинбензол (II), эргокристинацетон (III), которые применяются в качестве стандартов при флюорометрич. определении I. Навеску 20—40 *мг* чистых кристаллич. соединений растворяют в х. ч., сухом и свободном от спирта $CHCl_3$, содержащем 1 об.% петр- эфира (точно 50 *мл* р-ра). 5—20 *мл* р-ра титруют 0,001—0,005 н. *n*-толуолсульфокислоты (IV) в $CHCl_3$; индикатор — 1—3 капли 0,1%-ного р-ра диметиламиноазобензола в $CHCl_3$. 1 *мл* 0,005 н. IV соответствует 0,005 *мэкв* однокислотного основания. Среднее содержание основания в II 78—79%; в III 90,6—92,1%. Мол. вес. эрготоксина взят по Мольнару и Ушкерту (Molnar I., Uskert A., Magyar kém. folyóirat, 1950, **56**, 230). Аналогично определяют содержание оснований в эрготоксинацетоне, эрготаминбензоле и сенсибаминбензоле. И. А.

66343. **К методике максимального извлечения каротина из моркови. Ноженко А. А.,** Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 4, 93—94

Каротин (I) извлекают из выжимок моркови (после отделения сока) путем разрушения растительных клеток механич. воздействием в аппарате в присутствии органич. р-рителя. Р-ритель, в который переходит освободившийся I, каждые 15 мин. удаляют и заменяют свежей порцией. За 45 мин. удается извлечь 82,1—99,2% I содержащегося в выжимках. Н. Г.

66344. **Получение концентратов каротина из моркови. Яницкий, Новаковский** (Produkcja koncentratów karotenowych z marchwi. Janicki J., Nowakowski K.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 7, 283—287 (польск.; рез. русс., англ.)

Испытаны два способа сушки моркови; потери каротина по одному из них равнялись 38,4%, по другому 11,9%. Исследована возможность извлечения каротина рапсовым маслом из сушеной моркови; наиболее высокие выходы каротина по отношению к содержанию его в свежей моркови составили 33,9%, при конц-ии каротина в масляном концентрате 38,55 *мг*%. Исследовано влияние способа измельчения моркови на выходы каротина, извлеченного из сока раздробленной моркови. При механич. измельчении моркови выходы каротина 38,3%; при действии пектолитич. препарата на измельченную морковь получен выход каротина 40,3%; при спиртовом брожении измельченной моркови выход каротина до 55,0%. Исследовано экстрагирование каротина рапсовым маслом из белково-каротинового коагулята: масляные концентраты содержали 178,5—185,4 *мг*% каротина, степень извлечения каротина из коагулята составила 87—88%. В. У.

66345. **Бисфенольные производные в качестве антиоксидантов для каротина. Быков, Ливингстон, Томпсон** (Bisphenol derivatives as antioxidants for carotene. Bickoff E. M., Livingston A. L., Thompson C. R.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 2, 64—68 (англ.)]

Антиокисляющее действие бисфенол-производных для указанных целей испытано по методу определения устойчивости каротина (I) в р-ре минер. масла (определяется время, в течение которого разрушается 20% I при 75°) и устойчивости I в муке альфальфа. Последний, простой и быстрый метод заключается в следующем: р-ром исследуемого антиоксиданта в монометиловом эфире этиленгликоля опрыскивают пробу 200 *г* муки альфальфа и перемешивают со скоростью 12 об/мин. во вращающемся смесителе, после чего выдерживают 2 недели при 65°. Получаемые результаты сопоставимы с результатами хранения ее в течение ∾ 8 мес при 25°. Испытание 42 бисфенол-производных показало, что наиболее активными в-вами являются: 2,2'-метилен-*бис*-(6-*трет*-бутил-4-метилфенол), 2,6-*бис*-(3'-*трет*-бутил-2'-окси-5'-метилбензил)-4-метилфенол, 2,2'-*н*-бутилиден-*бис*-(6-*трет*-бутил-4-метилфенол), 2,2'-метилен-*бис*-(4,6-диметилфенол), 3,3'-ди-*трет*-бутил-2,2-диокси-5,5'-диметилфенилсульфид, 2,2'-метилен-*бис*-(4-метил-6-*трет*-

октилфенол), 2,2′-метилен-*бис*-(6-*трет*-бутил-4-этилфенол), 2,2′-этилиден-*бис*-(4,6-диметилфенол), 2,2′-изобутилиден-*бис*-(6-*трет*-бутил-4-метилфенол) и 2,2′-этилиден-*бис*-(6-*трет*-бутил-4-метилфенол). Установлены некоторые зависимости между строением и активностью антиоксидантов. Замещение алкильными группами в орто- и пара-положениях к оксигруппе повышает стабилизирующую активность изученных в-в. Высокой активностью обладают бисфенолы, связанные через метиленовую группу или S, в особенности в орто-, орто′-положениях к оксигруппам. Некоторые наиболее сильные при испытании в минерал. масле антиоксиданты оказались активными и при испытании в муке альфальфа. В. У.

66346. Получение пенициллина при помощи экстракционных аппаратов Лувеста. Эйзенлор, Шарлау (Über die Gewinung von Penicillin mit Luwesta-Extraktoren. Eisenlohr. H., Scharlau A.), Pharmaz. Ind., 1955, **17**, № 5, 207—210 (нем.)

Приведены данные по извлечению пенициллина из культуральной жидкости при помощи экстрактов Лувеста. Полнота извлечения достигает 96—98%. Дано описание аппарата (со схематич. чертежами). Указывается, что аппарат пригоден также для экстракции алкалоидов (хинин, эфедрин и др.) и инсектицидов (пиретрин). А. Т.

66347. Выделение гептилпенициллина и метод его количественного определения. Владимиров Г. Е., Климов А. Н., Жукова Е. Н. Мед. пром-сть СССР, 1955, № 1, 19—23

Описаны 2 метода выделения гиптилпенициллина (I) из препаратов пенициллина (II): а) через колонку (диам. 21 *мм*) со смесью 25 *г* кизельгура, 12,5 *г* 40%-ного цитратного буфера с pH 5,7 и эфира пропускают эфирный р-р II (в виде свободных к-т); каждую фракцию в 10 *мл* титруют р-ром C_2H_5ONa в абс. спирте в присутствии бромтимолового синего; из фракций 4—8 после упаривания получают 98%-ную Na-соль I; б) содержимое двух ампул II растворяют в 10 *мл* 25%-ного фосфатного буфера с pH 5,7 и извлекают равным объемом эфира; экстракт титруют р-ром C_2H_5ONa; после отгонки получают 72%-ную Na-соль I. Предложен также метод колич. определения I, основанный на различии коэфф. распределения I в эфире и фосфатном буфере. К 1 *мл* водн. р-ра II (20 40 *мг* сухого в-ва) прибавляют 9 *мл* 25%-ного фосфатного буферного р-ра с pH 6, извлекают 10 *мл* эфира; к 4 *мл* экстракта добавляют двойной объем спирта, 15 *мл* 0,01 н. иода и титруют 0,01 н. $Na_2S_2O_3$; другую такую же порцию эфирного экстракта инактивируют (оставляют на 15 мин. с 1 *мл* н. р-ра NaOH), добавляют 1,2 *мл* н. H_2SO_4 и титруют, как указано выше. А. Т.

66348. Сушка как простейший метод стабилизации лекарственных растений. Кучера (Sušení nejjednodušší způsob stabilisace léčivých rostlin. Kučera Mojmir), Živa, 1955, 3, № 1, 6—7 (чеш.)

Основой успешной стабилизации лекарственных растений является разрушение ферментов расщепляющих активные в-ва (глюкозиды, алкалоиды и др.). Условия сушки могут быть различными, смотря по характеру активного в-ва и по условиям ферментативного распада. Растения с сердечными глюкозидами (наперстянку, ландыш, горицвет) нужно сушить быстро, при высокой т-ре, так как их глюкозиды очень чувствительны к влаге; ревень, кору крушины и ивы сушат при невысокой т-ре, причем их антрахиноновые глюкозиды стабилизуются на много лет; таннины дубовой коры стабилизуют, погружая кору перед сушкой в кипящую воду, а алкалоиды белладонны — предварительно подсушивая листья при 100° и затем досушивая при 35°. Все виды собранных растений необходимо стабилизовать возможно быстрее. З. Б.

66349. Сравнительные исследования смол некоторых растений семейства вьюнковых (Convolvulaceae) **Аутерхофф, Демлейтнер** (Vergleichende Untersuchungen an Convolvulaceen-Harzen. Auterhoff H., Demleitner H.), Arzneimittel-Forsch., 1955, 5, № 7, 402—407 (нем.; рез. англ.)

Исследованы смолы 4 растений семейства *Convolvulaceae* (*Jpomoea purga*, *J. operculata*, *J. orizabensis* и *I. Turpethum*), применяемые в качестве слабительных и содержащие несколько глюкозидов сложного строения. Выделены конвольвулин, ялапин, скаммонин, α-скаммонин, турпетин, α- и β-турпетины. Индивидуальные глюкозиды могут быть определены по их растворимости в различных органич. р-рителях; этот метод пригоден и для определения чистоты смол. Более точную идентификацию проводят хроматографией на бумаге продуктов гидролиза: алифатич. оксикислот, летучих к-т и сахаров. В. У.

66350. Влияние полисорбата 80 на экстрагирование лекарственного растительного сырья. I. Листья белладонны и эриодиктион. Меркер, Тримейн, Гринберг, Фонда (Effects of tween 80 in the extraction of crude vegetable drugs. I. Belladonna leaf and eriodictyon. Merker Philip, Tremaine Stanley, Greenberg Isidore, Fonda Lyman D.), Drug Standards, 1955, 23, № 1, 28—31 (англ.)

Установлено, что твин 80 (полисорбат 80; I) не обладает поверхностноактивными свойствами. Прибавление 0,01—0,1% I благоприятно отражается на извлечении активной части листьев белладонны и эриодиктиона, что позволяет экономить время, энергию и материалы. В. У.

66351. Об экстрактах белладонны. Идентификация и определение компонентов хроматографированием на бумаге. Часть. I. Поджи, Матту, Алькуати (Sugli estratti di belladonna. Rivelazione e determinazione cromatografica su carta dei componenti Parte I. Poggi A. Raoul, Mattu Flavio, Alquati Mario), Chimica, 1955, 31, № 6, 245—250 (итал.)

Сведения об используемых в фармацевтич. практике частях растения белладонны (листья, корни, семена) и применении экстрактов из них. Об алкалоидах белладонны (атропин, l-гиосциамин) и их экстракции. Строение атропина и его синтез. Другие компоненты белладонны (апоатропин или атропамин, пирролиновые и пирролидиновые основания) алкалоиды гоматропин, мидразин, новатропин и др. Л. М.

66352. Мексиканская комоса как источник местного противоглистного средства. Дембская (Komosa meksykańska jako źródło krajowego leku przeciwrobaczego. Debska Wanda), Acta polon. pharmac., 1955, **12**, № 3, 153—160 (польск.; рез. русс., англ.)

Сравнивается хеноподиевое масло из растения *Chenopodium ambrosioides* L., полученное при сборе сырья в период плодоношения с полученным из противоглистной комосы (*Chenopodium anthelminticum* Gray). Испытание биологич. активности проводилось на *Enchytreus albus*. Нагревание и окисление изменяют ценность масла из *Ch. ambrosioid.*, причем результаты хим и биологич. испытания не соответствуют друг другу. Таким образом, аскаридол не является единственным активным в-вом масла. Это наблюдение также подтверждено исследованием активности масел, хранившихся в течение 2—3 дней в различных условиях; несмотря на снижение содержания аскаридола, фармакодинамич. свойства масла остаются неизменными. Отсюда следует, что правила, устанавливающие условия хранения, являются

XUM

слишком строгими и могут привести к изъятию из обращения масла с полной терапевтич. ценностью. В. У.

66353. **Исследования по наиболее выгодному получению настоек, содержащих эфирные масла. Риш** (Untersuchungen über die vorteilhafteste Herstellung ätherisches Öl enthaltender Tinkturen. Risch C.), Pharmazie, 1955, **10**, № 2, 99—100 (нем.)

Изучались условия извлечения эфирных масел из лекарственных материалов (напр., коры валерианы) спиртом в зависимости от степени измельчения. Лучшие результаты получены при следующем методе работы. Свежий грубоизмельченный материал (по возможности без тонкого порошка) экстрагируется в коричневой широкогорлой бутыли со стеклянной пробкой 2,5 ч. разб. спирта при 18—25° 10 дней при ежедневном однократном встряхивании. После этого все содержимое выливается для фильтрации на воронку, заткнутую ватным тампоном, покрытым точно подходящим пергаментным кружком и затем умеренно отжимается. Остаток переносится обратно в бутыль, куда снова вливается 2,5-кратное кол-во спирта и через 10 дней масса отжимается на гидравлич. прессе. Оба экстракта соединяются и фильтруются через день. В. И.

66354. **Влияние солей на растворимость лечебного препарата плазмона. Казимирова В. Ф., Казакович В. К.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн., пром-сти, 1955, 7, 71—72

Плазмон, представляющий собою смесь казеина, Na_2HPO_4, цитрата Na и лактата Ca имеет плохую растворимость вследствие повышенной кислотности применяемого казеина. Найдено, что замена Na_2HPO_4 на Na_3PO_4 дает более растворимый препарат. О. М.

66355. **Несколько случаев применения карбопола 934 в фармацевтической практике. Суоффорд, Нобле** (Some pharmaceutical uses of carbopol 934. Swafford William B., Nobles W. Lewis), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1955, **16**, № 3, 171—172 (англ.)

Карбопол 934 (I) представляет собой синтетич. гидрофильную камедь, пригодную для использования в качестве активного суспендирующего материала в фармацевтич. практике благодаря загущающим свойствам. Для нейтр-ции кислой р-ции полимера при образовании слизи применяют углекислый натрий. С прибавлением I были приготовлены каламиновый (каламин-8, окись цинка — 8, глицерин — 4 и 0,5%-ный р-р I до 100) и неокаламиновый (неокаламин—15, глицерин—4 и 0,5%-ный р-р мази I до 100) лосьоны, легко разливаемые, гладко распространяющиеся и быстро высыхающие. С прибавлением I была приготовлена каолин-пектиновая суспензия (каолин — 11,66, пектин — 0,26, I— 0,18, сукарил Na — 0,60, масло перечной мяты — 0,35, метилсалицилат — 0,35, углекислый Na, дистилл. вода — 60), не «спекавшаяся» через 60 дней. Л. М.

66356. **Метилцеллюлоза — удовлетворительное диспергирующее средство. Мак-Олифф, Вильсон** (Methylcellulosesatisfactory dispersing agent. McAuliffe Philip J., Wilson Edwin E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1955, **16**, № 3, 157, 177 (англ.)

При диспергировании в воде нерастворимых препаратов (ментол, камфора, каменноугольный деготь, смолы и др.) метилцеллюлоза в 2%-ном р-ре дает наиболее удовлетворительные результаты при приготовлении настоев мазей, эмульсий и др. О. М.

66357. **Об уменьшении перекисного числа этилолеата. Пончи** (Sulla riduzione dell'indice di perossidi nell'oleato di etile. Ponci R.), Farmaco. Ed. scient, 1954, **9**, № 10, 539—545 (итал.; рез. англ.)

В нормальных условиях перекисное число этилолеата (I) может во время хранения стать выше, чем это допустимо при использовании его в фармацевтич. практике. Получены хорошие результаты в случае применения для очистки таких препаратов I активированной окиси алюминия. Л. М.

66358. **Указания о применении стерогенола в рецептуре. Магаи** (A sterogenol helyes alkalmazása a receptúrában. Magay Ferenc), Gyógyszerész, 1955, **10**, № 7, 126—128 (венг.)

Приведены примеры рецептур эмульсии и других лекарственных форм, содержащих стерогенол (гексадецилпиридинийхлорид). Г. Ю.

66359. **Новое противогрибковое средство на основе измененной формы молочного белка. Шмидт** (Ein neues Antimykotikum auf der Basis von labilem Milcheiweiß. Schmidt Hans Walter), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 13, 389—390 (нем.)

Указанное средство, приготовленное в виде мази, уничтожает грибок, не раздражает кожи и восстанавливает ее первоначальную структуру. Дан состав мази и способ ее приготовления. Л. К.

66360. **Раствор сорбита и его применение в фармации. Богс** (Sorbitlösung und ihre Verwendung in der Pharmazie. Bogs U.), Pharmazie, 1955, **10**, № 2, Beilage № 2, «Pharmaz. Praxis», 17—18 (нем.)

Предложено применять в медицине, косметике и технике вместо глицерина водн. р-р сорбита (I) (Арлекс, Сорбо, Карион), получаемого восстановлением глюкозы. Р-р содержит ∼60% сорбита и имеет сиропообразную консистенцию, хорошо смешивается с C_2H_5OH и так же, как глицерин не смешивается с эфиром, $CHCl_3$ и жирными маслами. Незначительное содержание глюкозы при промышленном произ-ве I не удается уменьшить. I применяют вместо глицерина для приготовления р-ров, пилюль, мазей, Zn-содержащих лекарственных средств и т. п., в качестве диуретика, внутривенно против водянки и для снижения давления при глаукоме, а также в качестве питательного средства при диабете. Ц. Г.

66361. **Буферированные офталмические растворы нитрата серебра. Чарницкий, Кобер** (Buffered ophthalmic solutions of silver nitrate. Charnicki Walter F., Kober Mary L.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 1, 25—27 (англ.)

Предварительные фармакологич. исследования на раздражение показали отсутствие заметной разницы между действием фармакопейного 1%-ного р-ра $HgNO_3$, буферированного при pH 6, и р-ра с pH ниже предписанного Фармакопеей США XIV (pH 4,5). Л. М.

66362. **Дополнительные сведения о приготовлении изотонических и буферных коллирий (глазных капель). Менгини** (Complément d'information concernant la préparation de collyres isotoniques et tamponnés. Menghini C.), Pharmac. acta helv., 1955, **30**, № 2, 62—68 (франц.; рез. англ., нем., итал.)

Приведены данные криоскопич. анализа аневрина, молочнокислого Ag, иодистого Ca, карбахола, сернокислого дигидрострептомицина, азотнокислого эфедрина, растворимого флуоресцеина, хлористого Mg, серноватистого Mg, иодистого Mg, серноватистого Na, ртуть дибромфлуоресцеина Na, пропионовокислого Na, позволяющие с помощью графич. метода для каждого из них определить конц-ию их в буферном р-ре для достижения изотоничности при приготовлении глазных капель. С учетом хим. несовместимости готовили различные изотонич. р-ры, буферированные при разных pH, и подвергали их офтальмологич. испытанию. Полученные результаты позволили установить оптим. pH для каждого из подвергавшихся испытанию в-в с целью приготовления глазных капель, не причиняющих боли. Автор подчеркивает в заключение преимущества таких глазных капель и необходимость пересмотра

ХИМ

принятых в настоящее время дозировок некоторых высокоактивных офтальмологич. препаратов. Л. М.

66363. О получении масляных растворов для инъекций и контроле над их стерильностью. Сообщение 3. Жано, Руосс (Contribution a l'étude de l'obtention des solutés huileux injectables et du contrôle de leur stérilité. 3. communication. Janot M.-M., Ruoss L.), Pharmac. acta helv., 1955, **30**, № 1, 8—21 (франц.; рез. англ., нем., итал.)

Наиболее подвержены воздействию микробов рапсовое и соевые масла. Масла земляного ореха и оливковое хорошо противостоят липолитич. действию, хуже окислительному. Найдено, что почти все лекарственные в-ва инфицированы, поэтому для асептического приготовления из них инъекционных р-ров необходимо предварительно их стерилизовать. Предлагается новая методика асептич. растирания в-в, устраняющая применение ступки. Сообщение 2, см. РЖХим, 1956, 48477. О. М.

66364. Четвертичные аммониевые соединения для дезинфекции материалов в масляных растворах. Луљи, Барьяни (I composti dell'ammonio quaternario nella oleazione e disinfezione delle stoffe. Lugli A. M., Bariani A.), Boll. Ist. sieroterap. milanese, 1955, **34**, № 1—2, 68—72 (итал.; рез. англ.)

При обработке р-рами цетилтриметиламмонийтолуолсульфоната (продажное название трицетол) отмечено появление хорошо выраженной бактерицидной активности против *E. coli* и *M. pyogenes aureus*, причем эта активность сохраняет свою силу и по истечении 2 месяцев после обработки. Трицетол применяли в опытах в различных конц-иях (от 1 до 10 на 1000) в водн. р-ре или в водн. эмульсии, содержавшей 3% вазелинового масла. Л. М.

66365. Изучение противоинфекционных средств в дерматологических эмульсиях. I. Факторы, действующие in vitro на активность некоторых противоинфекционных средств в эмульсиях. Варма, Холл, Райзинг (A study of anti-infectives in dermatologic emulsions. I. Factors affecting the release in vitro of certain anti-infectives from emulsions. Varma Krishna C., Hall Nathan A., Rising L., Wait), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **14**, № 6, 336—338 (англ.)

Изучались вне организма факторы, влияющие на дерматологич. эмульсии в зависимости от природы эмульгатора, масляной фазы и соотношения масло : вода. Были изготовлены эмульсии, содержащие калий-пенициллин G, хлортетрациклин-хлоргидрат, хлорамфеникол, бацитрацин, стрептомицин-сульфат, актамер (2,2'-дитио-*бис*-4,6-дихлорфенол) и гексахлорофен. Измерения производились чашечным методом на агаре с различными микроорганизмами. Наиболее важным фактором для качества дерматологич. эмульсий является выбор эмульгатора, повышение конц-ии масла мало влияет на действие бактерицидных веществ. Л. Ф.

66366. Новая основа для геля вазелинового масла. Кауфман, Берлидж, Ллойд (A new liquid petrolatum-jelly base. Kaufman J. W., Burlage H. M., Lloyd W. R.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1955, **16**, № 4, 234—236 (англ.)

Разработана новая основа для приготовления гелей вазелинового масла, в состав которой входит как загущающий фактор 2—3% трагаканта. Основа хорошо доводит медикамент до тканей и легко смывается, и не раздражает кожи. Приведена пропись: (частей) трагаканта 2, глицерина 10, тяжелого вазелинового масла 10, монолаурата сорбитана 2, хлористого бензалкония 0,01, воды до 100. О. М.

66367. Новые камеди для приготовления фармацевтических гелей. Хатчинс, Сингайсер (New gums for pharmaceutical jellies. Hutchins Hastings H. Singiser Robert E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1955, **16**, № 4, 226—230 (англ.)

Изучены природные и синтетич. камеди, а также природные минер. глины с целью их использования в качестве основ при приготовлении фармацевтич. гелей (I). Описаны упрощенные методы приготовления различных I с включением в них 6 лекарственных препаратов (триэтаноламина, тимерозаля, эфедрин-сульфата, молочной к-ты, пириламинмалеата, генцианвиолета), а также глицерина, пропиленгликоля и поверхностно-активных в-в (в особенности лаурилсульфата). Л. М.

66368. Силиконы как основа для кремов и мазей. Воло (I siliconi: basi per unguenti. Volo S.), Boll. chim. farmac., 1955, **94**, № 1, 27—32 (итал.)

Описаны преимущества использования силиконов в качестве указанных основ и предложено 14 формул рецептур для приготовления кремов и мазей с силиконами разных марок. Л. М.

66369. Мази и эмульсионные мазевые основы. Стантон (Ointment and emulsion cream bases. Stanton B. L.), Australas. J. Pharmacy, 1955, **36**, № 421, 4—7 (англ.)

Приведена рецептура указанных основ и краткие сведения о методах их приготовления и свойствах. Л. М.

66370. Мазевые основы с полиглицериновыми эфирами. Часть II. Эмульсионные основы вода — в масле. Бхируд, Кхорана (Ointment bases with polyglycerol esters. Part II. Water in oil emulsion bases. Bhirud S. D., Khorana M. L.), Indian J. Pharmacy, 1954, **16**, № 11—12, 222—224 (англ.)

Описаны результаты изучения полиглицериновых эфиров в качестве мазевых основ и определения «водного числа» (наибольшего кол-ва воды, содержащегося в 100 *г* основы при $\sim$20°), в смесях шерстяного спирта (I) с вазелином, и стеаратов с I и вазелином. Результаты показали возможность замены стеаратами I с целью получения мазевых основ типа эмульсий вода — в масле, лучшей консистенции. Часть I см. РЖХим, 1956, 59498. Л. М.

66371. Самоприлипающие пластыри. Чивитареале (Cerotti autoadesivi. Civitareale E.), Farmaco. Ed. prat., 1955, **10**, № 3, 105—118 (итал.)

Указанные пластыри (П) производятся для двух целей: 1) для механического применения в хирургич. практике, 2) для терапевтич. применения с включением в П лекарственного препарата. В состав П входят: эластич. в-ва (природная камедь или синтетич. соединения); в-ва, способствующие прилипанию: смолы (канифоль и др.); адсорбирующие в-ва (ZnO, $ZnCO_3$, древесный порошок); смягчающие в-ва (ланолин), противодействующие старению камеди; а в медикаментозных П еще лекарственные препараты. Описан метод приготовления П, приведены рисунки применяющихся аппаратов. Л. М.

66372. О разрыхляющем действии крахмала в таблетках. Керлин (A note on tablet disintegration with starch. Curlin Lemuel C.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 1, 16 (англ.)

На основании опытов проникновения р-ра красителя в таблетку аспирина автор приходит к выводу, что крахмал способствует распадению таблеток вследствие своих капиллярных свойств. О. М.

66373. Разложение аспирина в таблетках, содержащих фенацетин, кофеин и аспирин. Рибейро, Стивенсон, Сеймин, Милосович, Маттокс (The decomposition of aspirn in aspirin,

phenacetin, and caffeine tablets. Ribeiro Diniz, Stevenson Dale, Samyn Joseph, Milosovich George, Mattocks Albert M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, N 4, 226—229 (англ.)

Произведено систематич. обследование различных факторов, могущих быть причиной разложения аспирина (I) в таблетках, содержащих I, фенацетин и кофеин. Найдено, что стеариновая к-та (II), а также ее Са- и Mg-соли, применяемые в качестве способствующих скольжению в-в, сильно влияет на разложение I; действие других в-в [тальк (III), минер. масло (IV), моностеарат глицерина (V)] незначительно. При употреблении II, III, IV и V кристаллич. I разлагается в меньшей степени, чем гранулированный. Значение влажности таблетируемого материала неоднозначно; в отдельных случаях повышение влажности приводит к уменьшению разложения. Величина давления при прессовании не оказывает никакого влияния. На основании полученных данных выработана новая ф-ла для таблеток указанного состава. А. Т.

66374. Распадение таблеток, покрытых оболочкой, в искусственном желудочно-кишечном соке. Крисафио, Тейлор, Чаттен (Disintegration of enteric coated tablets in simulated digestive juices. Crisafio R., Taylor J., Chatten L. G.), Drug Standards, 1955, **23**, № 1, 1—10 (англ.)

Изучено 64 вида продажных таблеток разных лекарственных препаратов с покрытием против действия желудочного сока на время их распадения в двух комбинациях искусств. желудочно-кишечных соков. Были использованы следующие комбинации искусственных желудочного (I) и кишечного (II) соков: I (pH 1,6) — NaCl (1,4 *г*), KCl (0,5 *г*), $CaCl_2$ (0,12 *г*), пепсин (3,20 *г*), н-HCl к-та (190 *мл*), дистилл. вода (до 1000 *мл*), (pH 1,2) — фармакопейная HCl-к-та (7 *мл*), NaCl (2 *г*), пепсин (3,2 *г*), дистилл. вода (до 1000 *мл*). II (pH 8.0): панкреатин (2,8 *г*), $NaHCO_3$ (15 *г*), дистилл. вода (до 1000 *мл*); (pH 7.5) : $KH(PO_4)_2$ 0,2 *M* (250 *мл*), 0,2 *M* NaOH (190 *мл*), дистилл. вода (450 *мл*); смешивают и прибавляют панкреатин (10 *г*); проверяют pH и прибавляют 0.2 *M* NaOH до pH 7,5 и дистилл. воды до 1000 *мл*. Установлено, что выбор стандартной среды должен быть основан на эмпирич. связи между результатами, полученными in vitro и in vivo. Л. М.

66375. Распадение таблеток, покрытых оболочкой. Бриндамур, Де-Кей (The disintegration of enteric coated tablets. Brindamour N. E., Dekay H. G.), Drug Standards, 1955, **23**, № 1, 10—16 (англ.)

Для испытания распадения таблеток в кишечном соке наиболее пригоден р-р, состоящий из панкреатина (10 *г*), $CaCl_2$ 1 : 100 (10 *мл*), *M*/5 K_2HPO_4 (250 *мл*), *M*/5 NaOH (118 *мл*), экстракт из бычьей желчи (4 *г*), дистилл. воды (до 1000 *мл*). Проведенные опыты позволили изучить действие in vitro некоторых искусств. желудочных и кишечных соков на 2 типа желудочных покрытий. Л. М.

66376. Распадение дражированных продажных таблеток, определенное по видоизмененному методу Фармакопеи США XIV издания. Менесес, Хёйк (Disintegration of some commercially availabele coated tablets by a modified U. S. P. XIV procedure. Neneses Maria FlorLeelin, HuyckC. Lee), Drug Standards, 1955, **23**, № 1, 17—23 (англ.)

При изучении времени распадения 37 различных покрытых сахаром таблеток оказалось, что время их распадения колеблется в широких пределах: от 4 мин. до 5 час. Среднее для 37 образцов — 2 час. 40 мин., однако ввиду широких пределов необходимо установить твердый стандарт времени распадения для таблеток, покрытых сахаром. О. М.

66377. Свойства и применение порошкообразных полисахаридных кислот I. Получение и кривые титрования II. Исследование таблеток. Свинтоский, Кеннон, Тингстад (Properties and applications of powdered polysaccharide acids. I. Preparation and titration curves II. Tablet Studies Swintosky Joseph V., Kennon Lloyd., Tingstad, James), J. Amer. Pharmac., Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 2, 109—112, 112—114 (англ.)

Часть I. Указанные к-ты выделены из айвы, вяза и подорожника обработкой р-ров соответствующих камедей ионитами. Кривые прямого потенциометрич. титрования этих полисахаридных к-т, а также кислотной формы карбоксиметилцеллюлозы, альгиновой к-ты и полисахаридных к-т льна и гуммиарабика сходны по силе и кислотному числу, и по характеру аналогичны кривым титрования синтетич. катионитов. Кривые потенциометрич. титрования карбоксиметилцеллюлозы в нейтр. соляном р-ре применены для приблизительного расчета ионообменной емкости и рКа этих в-в; ионообменная емкость кислотной формы карбоксиметилцеллюлозы при pH 8,4 составляет ~3,9 *мэкв/г*, а рКа 4,1. Рассмотрены возможности применения этих полисахаридных к-т для фармацевтич. целей.

Часть II. Исследование таблеток. Полисахаридные к-ты айвы, подорожника, льна и гуммиарабика замедляют разрушение таблеток (с сульфатиазолом), тогда как карбоксиметилцеллюлоза и полисахаридные к-ты вяза способствуют ему. В. У.

66378. Приготовление имплантационных таблеток с использованием полиэтиленгликоля 6000 и метилцеллюлозы. Пател, Гат (The formulation of tablet implants using polyethylene glycol 6000 and methylcellulose. Patel Kantilal Santabhai, Guth Earl P.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 12, 754—760 (англ.)

Количественный метод оценки имплантационных таблеток основан на включении в основы таблеток водорастворимого фенолсульфонфталеина натрия (фенолрота) и определения относительной эффективности основ таблеток (карбовокс 6000, фармагель В, метоцел 4000, холестерин, стеротекс) по кол-ву выделенной с мочой краски. Холестерин и стеротекс не всасывались даже после 8 недель. Холестерин выделял краску в течение 30 час., а стеротекс совсем не выделял ее. Фармагель В можно использовать в качестве имплантационной основы для таблеток, вводимых на срок дольше, чем 72 часа. Карбовокс 6000 может служить основой короткого действия, длящегося не больше 36—148 час., причем высокорастворимый препарат выделяется в течение 6 час. Смешивая его с метоцелом в разных соотношениях, можно регулировать скорость выделения. Чистый метоцел 4000 является удовлетворительной основой. Он всасывается за 17—19 дней и выделяет краску за 30 час. Однако отмечена трудность изготовления таблеток, обусловленная пушистостью и низкой плотностью метоцелла 4000. Описаны способы приготовления указанных таблеток с различными основами. Вес таблеток колебался в пределах 85—140 *мг*. Так, напр., для приготовления таблеток с карбовоксом 6000 фенолсульфонфталеин Na (1 *г*) растворяют в 5 *мл* воды и этот р-р прибавляют к 100 *г* порошка полиэтиленгликоля 6000 с растиранием. Затем прибавляют остаток воды (всего 7,5 *мл*) и хорошо перемешивают. Прессуют массу через сито № 20, полученные гранулы сушат на воздухе и затем пропускают их через сито № 40. Л. М.

66379. Покрытие гранул. Ганьон, Де-Кей, Ли (Coating of granules. Gagnon Leo P., Dekay H. George, Lee Charles O.), Drug standards, 1955, **23**, № 2, 47—52 (англ.)

В опытах по покрытию гранул лечебного препарата оболочками с целью замедления их распадения для

XUM

продления терапевтич. действия были изучены следующие составы: ацетатфталат целлюлозы (10 *г*), диэтилфталат (2,5 *мл*), ацетон (109 *мл*); шеллак (3 *г*), касторовое масло (15 *г*), спирт (до 100 *мл*); винилбутиральная смола (5 *г*), дистилл. вода (5 *мл*), спирт (до 100 *мл*); шеллак (15 *г*), спирт (до 100 *мл*); винилацетатная смола (5 *г*), ацетон (до 100 *мл*); винилацетатная смола (2,5 *г*), винилбутиральная смола (2,5 *г*), ацетон (до 100 *мл*). Опыты проводились на гранулах следующих составов: а) крахмал (10 *г*) + аспирин порошкообразный (90 *г*); б) амарант (1 *г*), крахмал (10 *г*), аспирин порошкообразный (89 *г*); в) амарант (0,5 *г*), крахмал (10 *г*), аспирин порошкообразный (90 *г*); г) амарант (0,7 *г*), лактоза (100 *г*). В случаях в и г прибавляли еще простой сироп в достаточном кол-ве для получения необходимой консистенции. Установлен неудовлетворительный характер покрытий гранул водн. р-рами. Констатирована возможность с помощью покрытия гранул варьировать время их распадения. Наилучшие результаты получены с покрытием из ацетатфталата целлюлозы. Покрытие гранул до таблетирования способствует продлению времени распадения. Л. М.

66380. Современные гранулирующие средства и их влияние на распадаемость таблеток. Гриффин, Хейк (Recently developed granulating agents and their effect on disintegration. Griffin John C., Huyck C. Lee), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 4, 251—253 (англ.)

Были изучены 1%-ные р-ры карбоксиметилцеллюлозы, альгината Na экстракта ирландского мха и 5%-ные р-ры метилцеллюлозы в качестве склеивающих средств при грануляции бикарбоната Na и глюконата Ca для прессования таблеток. Время распада таблеток сопоставлялось с контролем гранулирования при помощи крахмального клейстера. При применении новых гранулирующих средств колебания во времени распада таблеток невелики и средние квадратичные отклонения лежат в пределах 4—14%. О. М.

66381. Анализ лекарственных препаратов с помощью микрорефрактометра Лейтца по Е. Джелли. Миллер (Arzneimittelprüfungen mit dem Leitz-Mikro-Refraktometer nach E. Jelley. Miller Fred), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1955, 95, № 15, 354—359 (нем.)

Приведены сведенные в таблицу результаты определения коэфф. преломления ~200 жидких в-в, описанных в Немецкой Фармакопее и в дополнении к ней. На основании полученных результатов найден простой и быстрый метод установления процента спирта, использованного для приготовления гомеопатич. препарата. Л. М.

66382. Исследование возможности применения катионита СДВ-3 для анализа некоторых фармацевтических препаратов. Арзамасцев А. П., Аптеч. дело, 1955, 4, № 3, 36—39

Найдено, что катионит СДВ-3 может быть применен для колич. определения Ca в солях глюконовой, глицерофосфорной и молочной к-т. Катионит (5 *г*) оставляют на 4 часа под водой, помещают в колонку, обрабатывают 3%-ной HCl, промывают до нейтр. р-ции на лакмус; через подготовленный таким образом препарат пропускают со скоростью 2—3 капли в секунду р-р, содержащий в 10 *мл* 0,04—0,05 *г* анализируемой Ca-соли. Промывают катионит водой до нейтр. р-ции на лакмус (~30 *мл*) и в фильтрате определяют свободную к-ту титрованием 0,1 н р-ром NaOH с фенолфталеином. Определена емкость СДВ-3 по отношению к иону Ca (377 *г/экв* на 100 *г* катионита). А. Т.

66383. Метод определения рацемизации адреналина или норадреналина в разбавленных растворах с помощью ионообменника. Хельберг (A procedure for estimating the racemisation of adrenaline or noradrenaline in dilute solutions by means of an ion exchanger. Hellberg Hans), J. Pharmacy and Pharmacol., 1955, 7, № 3, 191—197 (англ.)

Определения степени рацемизации адреналина и норадреналина в разб. р-рах проводят следующим образом: 2,5 *г* насыщ. аммиаком ионообменной смолы карбоксильного типа Амберлит IRC-50 помещают в хроматографич. трубку 9 × 130 *мм*. Р-р, содержащий 100 *мг* адреналина, пропускают через колонну со скоростью 2 *мл*/мин. и затем обменник промывают 100 *мл* воды. Колонну элюируют 2 *M* HCl, которую пропускают со скоростью 1 *мл*/мин. Первые 6 *мл* отбрасывают и следующие 10 *мл* собирают в мерную колбу в виде р-ра значительной конц-ии. Угол вращения этого р-ра определяют тотчас же в трубке возможно большей длины и содержание адреналина определяют обычным способом. Затем рассчитывают удельное оптич. вращение. Анионы сульфита и тартрата практически удаляются из адреналина в процессе обмена. О. С.

66384. Применение калибромера Хегмана для оценки тонины медикаментов в мазях. Лафферти, Гросс (Application of the Hegman Gauge to medicinal particle fineness in ointments. Lafferty G. J., Gross H. M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 4, 211—214 (англ.)

Применяемый для оценки тонины красок калибр Хегмана дает хорошие результаты и при определении степени измельчения медикаментов в мазях, совпадающие с данными официально принятых методов. О. М.

66385. Потенциометрический способ определения качества барбитуратов и их препаратов в неводной среде. Сворц, Фосс (A potentiometric nonaqueous assay for barbiturates and their preparations. Swartz Charles J., Foss Noel E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 4, 217—218 (англ.)

Метод определения соответствия фармакопейным требованиям в отношении содержания активного компонента в указанных препаратах основан на том, что измельченный образец барбитуратов (I) высушивают 4 часа при 80°, тщательно отвешивают 0,1—0,2 *г* сухого в-ва, помещают в стакан, куда прибавляют точно 5 *мл* полиэтиленгликоля 400 из бюретки. Для лучшего растворения I прибавляют еще 45 *мл* хлороформа и титруют 0,1 н р-ром CH_3ONa, пользуясь титрометром Фишера. Порошкообразные металлич. соли I сперва растворяют в 10 *мл* воды, экстрагируют хлр. после подкисления; р-р свободной к-ты упаривают до 45 *мл*, прибавляют полиэтиленгликоль 400, затем титруют как указано выше. По мнению авторов, предложенный метод прост, точен, быстро выполним, сравнительно недорог. Почти такие же точные результаты были получены при использовании этого метода для определения I в лекарственных формах барбитуратов. Л. М.

66386. Методы ускоренного определения сохраняемости препаратов. Леви (Accelerated shelf testing. Levy Gabor B.), Drug and Cosm. Ind., 1955, 76, № 4, 472—473, 577 (англ.)

66387. Новые объемные методы в анализе органических веществ I. Определение аллилового горчичного масла. Берка, Зыка (Nové odměrné metody v analyse organických látek. I. Stanovení isothiokyanatanu allylnatého. Berka Antonín, Zyka Jaroslav), Českosl. farmac., 1955, 4, № 5, 222—225 (чеш.; рез. русс., англ.)

Аллилизотиоцианат, главная составная часть обыкновенного горчичного масла, кипячением с NH_3 превращается в аллилтиосинамин, который можно непосредственно оттитровать р-ром иодата или солью иодной к-ты. Метод был применен для определения аллилизотиоцианата в горчичном эфирном масле, в семенах гор-

чицы и горчичном спирте. Он оказался более удобным, чем метод прямого титрования. При повышенной т-ре тиосинамин можно титровать также р-рами бромата. Согласно опытам, другие окисляющие в-ва для этой цели не пригодны. Тиомочевину можно титровать р-ром KJO_3. В. У.

66388. **Контрольный анализ препаратов хлорофилла.** Боккья (Controllo analitico dei prodotti di clorofilla. Bocchia Angelo), Fitoterapia, 1954, 25, № 4, 518—522 (итал.)

Установлено, что даже спектрофотометрич. метод не является достаточно удовлетворительным для определения чистоты продажных препаратов хлорофилла. Единственный продукт, который удается более или менее точно идентифицировать и определить его кол-во, это медно-натриевый комплекс хлорофилла. Но и этот препарат содержит разные кол-ва моно-, ди- и трикарбоновых кислот. Л. М.

66389. **О полярографическом и хроматографическом методах определения продажных хлорофиллинов.** Вуггацер, Кристиан (A note on polarography and chromatography of some commercially available chlorophyllins. Wuggatzer Walter L., Christian John E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 1, 30—31 (англ.)

Приведены методика и результаты указанных определений хлорофиллинов. Л. М.

66390. **Спектрофотометрическое определение хлоргидрата ауреомицина.** Равин, Джеймс (A spectrophotometric assay for aureomycin hydrochloride. Ravin Louis J., James Arthur E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 4, 215—216 (англ.)

Метод основан на спектрофотометрич. измерении р-ров хлоргидрата ауреомицина (I) после обработки фосфорномолибденовой к-той (II). Восстановление II сопровождается появлением синевато-зеленого окрашивания и кол-во восстановленных в-в пропорционально конц-ии I. Взвешивают 20 растворимых таблеток I, измельчают их в тонкий порошок, навеску порошка, содержащую ~25 *мг* I, растворяют в 150 *мл* дистилл. воды, прибавляют 20 *мл* 2%-ного р-ра II, доводят pH до 5,5—6,5 (10%-ный р-р NaOH) и объем до 1000 *мл* (дистилл. вода). Спектрофотометрич. измерение р-ра производят при максимуме поглощения (405 *мμ*). Результат измерения сравнивают с графиком, составленным на основании аналогичных измерений при известных концентрациях I. А. Т.

66391. **Полярографическое определение акрифлавина.** Зиммер, Мансур (The polarographic determination of acriflavine. Zimmer Arthur J., Mansur Khalid), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 4, 204—206 (англ.)

Определение акрифлавина (I) в мазях или таблетках фармакопейным методом дает большие отклонения, доходящие до ±20%. Оказалось, что полярографич. восстановление I протекает гладко, несмотря на наличие в I двух акридиновых производных. Полярографич. кривая вполне пригодна для аналитич. определений I в порошках, мазях и таблетках. Дано описание составления полярографич. кривой и применения к определению I в лекарственных формах. О. М.

66392. **Биологическая оценка действия дубильных лечебных средств.** Борковский, Каминский, Каминская (Biologiczna ocena dzialania leków garbikowych. Borkowski B., Kaminski A., Kaminska D.), Acta polon. pharmac., 1955, 12, № 3, 135—145 (польск.; рез. русс., англ.)

При помощи нового биологич. метода А. Каминского, испытанного на червях Enchytraeus albidus, определено содержание дубителей в танниновых дубильных единицах в водн. экстрактах, полученных 10-минутной горячей экстракцией нескольких типичных сырых материалов. Установлена следующая активность, выраженная в танниновых биологич. единицах — по отношению к 1 *г* сырья: *Galla*, 468; *Folia Uvae ursi*, 76,1; *Cort. Hamamelidis*, 66,5; *Catechu — Pegu*, 60,4; *Herba Hyperici*, 40,3; *Rhizoma Rhei*, 36,2; *Folia Theae praep.*, 27,5; *Radix Ratanhiae*, 17,3; *Cortex Quercus*, 16,3; *Folia Salviae*, 15,0 В. У.

66393. **Применение хроматографии и полярографии при оценке растворов инсулина для инъекций.** Вольдан (O použití chromatografie a polarografie při hodnocení insulinového injekčního roztoku. Voldan M.), Cescosl. farmac., 1955, **4**, № 8, 407—409 (чеш.; рез. русс., англ.)

Хроматографическо-колориметрическим методом определяется кол-во *мг* белков в *мл* и полярографически— единиц на *мг* взятого в-ва в р-рах инсулина для инъекций. Данные, полученные при обоих вариантах, совпадают с результатами биологич. испытаний. В. У.

66394. **Качественное исследование «*Tinctura aurantii conferta*».** Танаи (A «Tinctura aurantii conferta» minöségi kvalitatív vizsgálata. Tanay István), Gyógyszerész, 1955, **10**, № 3, 55—56 (венг.)

В дополнение к рецептурным испытаниям предлагается испытывать указанную тинктуру на образование мути. Смесь тинктуры, воды и талька (1 : 1 : 0,1) после встряхивания и фильтрования не должна давать мути при разбавлении любым кол-вом воды. Г. Ю.

66395. **Микроопределение гидразида изоникотиновой кислоты.** Вагнер, Краус, Вечерек (Mikrostanovení hydrazidu kyseliny isonikotinové. Wagner Jindřich, Kraus Pavel, Večerek Břetislav), Českosl. farmac., 1955, 4, № 8, 389—392 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

Описан простой и быстрый метод определения гидразида изоникотиновой к-ты (I), основанный на свойстве гидразиновой группы восстанавливать в щел. среде K_2HgJ_4. Образовавшаяся муть в кислой среде устойчива и в отсутствие NH_4-солей может быть измерена нефелометрич. или колориметрич. методом. Чувствительность метода до 2 *μг* I в 1 *мл* испытуемого р-ра. I можно определять также в кровяных сыворотках без предварительного извлечения после депротеинизации при помощи $Ba(OH)_2$ и $ZnSO_4$, р-ция проходит при нормальной т-ре. Эту р-цию дают и другие производные гидразина. Приведено определение I в таблетках и р-рах для инъекций. Чувствительность метода в крови равна 2,5 *μг* в 1 *мл* сыворотки, ошибка 5—8%. В. У.

66396. **О применении вератроловой реакции к кориамиртину и патулину.** Лоби (Sur une réaction vératrolique application a la coriamyrtine et a la patuline. Laubie Henri), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1954, 92, № 4, 213—215 (франц.)

Предложен способ идентификации кориамиртина с помощью цветной р-ции с вератролом (I). К нескольким *мг* в-ва прибавляют 2 *мл* конц. HCl-к-ты или 85% сиропообразной фосфорной к-ты и 0,1 *мл* I. Смесь нагревают на кипящей водяной бане до появления оранжевого или розового окрашивания, на что может потребоваться 30 мин. нагревания. Применяя I, удается также получить характерную цветную р-цию с патулином. Л. М.

66397. **Изучение растворимости метилового фиолетового.** Тура, Стоклоза, Мак-Бей (Solubility study on gentian violet. Tura Francis V., Stoklosa Mitchell J., McBay Arthur J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1955, 16, № 4, 237—239 (англ.)

Растворимость различных торговых образцов метилового фиолетового (I) оказалась различной, так как продажный I состоит из различных смесей гексаметил-, пентаметил- и тетраметилпарарозанилина. Н. С.

XUM

66398. **Определение чистоты диэтиламиноэтанола при помощи физико-химических измерений.** Э м е (Die Reinheitskontrolle von Diäthylaminoäthanol durch physiko-chemische Messungen. O e h m e F.), Pharmazie, 1954, 9, № 12, 977—979 (нем.)

При хранении диэтиламиноэтанола (I) устанавливается равновесие с исходными продуктами его синтеза — диэтиламином и CH_2 — CH_2 — O; последняя, взаимодействуя с I, загрязняет продукт. Ни т-ра кипения, ни показатель преломления не дают правильного суждения о чистоте I. Среди испытанных физ.-хим. методов лучшим методом определения чистоты I является измерение его вязкости и диэлектрич. постоянной. О. М.

66399 П. **Способ получения терапевтически активных аминоэфиров.** М о р р е н (Process of producing therapeutically active amino ethers. M o r r e n H. G. P. J.), Англ. пат. 685523, 685524, 7.01.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 1807 (англ.)]

По пат. 685523 фенил-(*п*-метоксифенил)-галоидометан обрабатывают $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$ (I) или его Na-производным при 20° или т-ре кипения в присутствии инертного органич. р-рителя. Полученный из этих компонентов эфир (II) превращают в соответствующие соли. В качестве р-рителей указываются: бзл., $C_6H_5CH_3$, ксилол, C_5H_5N, коллидин, хинолин. Так, 116 *г* C_6H_5-(*п*-$CH_3OC_6H_4$)CHCl (III) в 500 *г* $C_6H_5CH_3$ кипятят 2 часа с 45 *г* I; по охлаждении прибавляют 250 *г* 10%-ного р-ра NaOH, отгоняют с водяным паром до pH 7,5—7, остаток растворяют в бзл., р-р упаривают, остающуюся пасту растворяют в сухом эфире, прибавляют HCl; после выдержки через ночь при 0° получают хлоргидрат II, т. пл. 141°. В другом примере 89 *г* I в 500 *г* $C_6H_5CH_3$ кипятят при перемешивании 10 час. с 34,5 *г* Na, непрореагировавший Na отделяют, а р-р кипятят с 232,5 *г* III и далее обрабатывают как в первом примере. Эфир и его соли отличаются противогистаминной активностью при малой токсичности. По пат. 685524 при нагревании фенил-(*п*-метоксифенил)-карбинола (IV) с диметиламиноэтилгалогенидом в инертном р-рителе может быть также получен II. Вместо свободного IV можно брать его Na-производное и галоидную соль 2-диметиламино-1-галоидоэтана в присутствии $NaNH_2$. Так, $(CH_3)_2NCH_2CH_2Cl$ (V) приготовляют из $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$ и $SOCl_2$ в бзл., после промывки бзл. обрабатывают р-ром щелочи. Р-р 1 : 1 107 *г* IV в $C_6H_5CH_3$ постепенно прибавляют к смеси измельченного $NaNH_2$ и 400 *мл* $C_6H_5CH_3$, нагревают, пока не прекратится выделение NH_3, затем прибавляют 50 *г* V в $C_6H_5CH_3$, смесь кипятят 10 час., прибавляют избыток NaOH и получают II после отгонки паром. О. М.

66400 П. **Хинонные соединения и их получение.** К а в а л л и т о (Quinone compounds and the preparation thereof. C a v a l l i t o Ch. J.) [Sterling Drug, Inc.]. Англ. пат. 694738, 29.07.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 4716 (англ.)]

Алкиламино-*п*-бензохиноны (I) получают действием O_2 на смесь *п*-бензохинона (II) и соответствующего алкиламина в диоксане (III). Четвертичные производные I обладают высокой курареподобной активностью. Через р-р 104 *г* N,N-диэтил-1,3-диаминопропана и 44 *г* II в 500 *мл* III барботируют O_2 20 час., затем охлаждают льдом. Получают 2,5-*бис*-(3′-диэтиламинопропиламино)-*п*-бензохинон (IV), выход 35 *г*, красные кристаллы, т. пл. 122—124° (из сп.); дихлоргидрат, т. пл. 250—251°. 35 *г* IV кипятят с 60 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ в 500 *мл* 95%-ного спирта 4 часа, охлаждают и равным объемом эфира осаждают дихлорбензилат IV, красное масло, при стоянии кристаллизуется, выход 51 *г*, т. пл. 191—195° (после переосаждения из сп. эфиром (2 раза) и высушивания при 80°), растворим в воде. При стоянии смеси IV (5 *г*) с 2 *мэкв* CH_3Br в 100 *мл* спирта (2 часа, 25°) образуется дибромметилат IV, выход 7,7 *г*, т. пл. 225° (после промывки III и высушивания при 80°). Аналогично синтезированы следующие I: 2-(2′-диэтиламиноэтиламино)-*п*-бензохинон, т. пл. 119°; бромметилат, т. пл. 225 (разл.). 2,5-*Бис*-(2′-диэтиламиноэтиламино)-*п*-бензохинон, т. пл. 134—135° (из водн. сп.); дихлорбензилат, т. пл. 165—180°, растворим в воде. 2,5-*Бис*-[2′-(4″-морфолинил)-этиламино]-*п*-бензохинон, т. пл. 189—190°; дибромметилат, т. пл. 231—234° (разл.). 2-(3′-диметиламинопропиламино)-*п*-бензохинон, т. пл 159—160°. 2-[3′-(1″-пиперидил)-пропиламино]-*п*-бензохинон, т. пл. 200—201° (разл.); хлоргидрат, т. пл. 251—255°; бромметилат, т. пл. 255°. 2-[N-3′-(1″-пиперидил)-пропил-N-метиламино-*п*-бензохинон, т. пл. 160—161°; хлоргидрат, т. пл. 253—255° (разл.); 2,5-*бис*-(3′-диметиламинопропиламино)-*п*-бензохинон, т. пл. 125—126°; дихлорбензилат, кристаллизуется с 2 молекулами воды, т. пл. 205—225°. 2,5-*Бис*-(3-ди-*н*-пропиламинопропиламино)-*п*-бензохинон, т. пл. 65—66°; дихлорбензилат; дибромметилат, т. пл. 202—204°. 2,5-*Бис*-(3′-(1″-пиперидил)-пропиламино)-*п*-бензохинон, т. пл. 179—181°; дибромметилат, т пл 253° (разл.); дихлорбензилат, т. пл. 175—200°. 2,5-*бис*-[N-3′-(1″-пиперидил)- пропил-N - метиламино)-*п*-бензохинон, т. пл. 117—118°, дибромметилат, т. пл. 245—250°. 2,5-*Бис*-3′-(4″-морфолинил)-пропиламино-*п*-бензохинон, т. пл. 200°; дибромметилат, т. пл. 248° (разл.). 2-(4′-диэтиламинобутиламино)-*п*-бензохинон, т. пл. 123—125°; бромметилат, т. пл. 146—148°. 2-(4′-Диэтиламинобутиламино)-5 -метиламино) - *п* -бензохинон, т. пл. 103 — 106°. 2,5 - *Бис*-(4′-диэтиламинобутиламино)-*п*-бензохинон, т. пл. 105—106°; дибромметилат, т. пл. 229—230°, дихлорбензилат; 2,5-*бис*-(5′-диэтиламиноамиламино)-*п*-бензохинон, т. пл. 92—95°; диброметилат, т. пл. 112—113°. 2,5-*Бис*-[5′-(1″-пиперидил)- амиламино-*п*-бензохинон; дибромметилат, т. пл. 264—270°; 2-(5′-диэтиламиноамиламино)-*п*-бензохинон, т. пл. 84—86°; бромметилат, т. пл. ~113°; 2-[5′-1″-пиперидил-(амиламино)-*п*-бензохинон, т. пл. 176—177°. 2,5-*Бис*-(3′-диэтиламинопропиламино)-3,6-дихлор-*п*-бензохинон, т. пл. 136—137°; дихлорбензилат — коричневый порошок. И. Г.

66401 П. **Получение *п*-аминосалициловой кислоты.** **Д р е й н, С а д д а б и, С и м о р** (Manufacture of p-aminosalicylic acid. D r a i n D. J., S u d d a b y D., S e y m o u r D. E.) [Herts Pharmaceuticals, Ltd]. Англ. пат. 697965, 7.10.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2505—2506 (англ.)]

Получение 2,4- $OH(NH_2)C_6H_3COOH$ (I) — соединения с туберкулостатич. активностью—ведут в отсутствие воды, при этом выход повышают с 45 до 75%. *м*-$H_2NC_6H_4OH$ (10,9 ч. по весу) и 30 ч. (2,2 моля) K_2CO_3 нагревают 10 час. при 175° и атмосферном давлении в токе CO_2, массу охлаждают, растворяют в 90 ч. воды и pH р-ра доводят до 8 с помощью конц. HCl и пропускают через р-р SO_2, выпадает I. Когда карбоксилирование проводят в присутствии воды, глицерина или гликоля, щелочные соли I гидролизуются в I, которая быстро декарбоксилируется при т-ре р-ции, даже если эта т-ра ниже т. пл. I (150—151°). Л. М.

66402 П. **Способ получения глицинамида *d,l*-дигидронорлизергиновой кислоты** (Procédé de préparation de la glycinamide de l'acide *d,l*-dihydronorlysergique) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1074660, 7.10.54 [Prod. pharmac., 1955, 10, № 3, 190 (франц.)]

Эфир *d,l*-дигидронорлизергиновой к-ты переводят в его карбобензоксильное производное, которое затем вводят в р-цию с гидразином для получения гидразида *d, l*-карбобензоксидигидронорлизергиновой к-ты. Гидразид обрабатывают азотистой к-той для получения соответствующего азида, действуют на него амидом

гликоколя, после чего удаляют карбобензоксильную группу путем каталитич. гидрирования. О. С.

66403 П. Способ получения фентиазиновых соединений (Fentiatsiiniyhdasteiden valmistusmenetelmä) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Фин. пат. 27542, 27544, 10.03.55

Указанные соединения, обладающие терапевтич. свойствами, имеющие в 6 или 8 положении фентиазинового ядра атом H, Cl или Br или метил- или метокси-группу, а в 3 положении атом Cl и Br и имеющие у N группу ANR′R″ (A — двухвалентная прямая или разветвленная алифатич. цепь, содержащая 2—5 атомов C, а R′ и R″ — метильные или этильные группы или, по пат. 27544, двувалентные группы, которые вместе с атомом азота образуют гетероциклич. кольцо, причем, по пат. 275542, последнее является пирролидилом, или пиперидилом), получают р-цией фентиазинового производного, обладающего у N галогеналкильной группой (алкил аналогичен A), с вторичным амином ф-лы HNR′R″ (значения R′ и R″ аналогичны вышеуказанным). М. Т.

66404 П. Способ стабилизации чистого фентиазина. Бёкер, Бродерсен (Verfahren zum Stabilisieren von reinem Phenothiazin. Böker Reinhard, Brodersen Richard) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 917249, 30.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2728 (нем.)]

Чистый фентиазин (I), как противоглистное средство, стабилизируют прибавлением р-ра или твердого гексаметилентетрамина, напр., добавляя 1—2% его во время получения I, вследствие чего устраняется окраска I под влиянием воздуха и влаги. О. М.

66405 П. Способ получения пиримидинов (Pyrimidines and processes for their production) [Soc. des usines chimiques Rhone-Poulenc]. Англ. пат. 712595, 28.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i432 (англ.)]

Описано получение обладающих сильным амебоцидным действием 5-фенилпиримидинов, содержащих аминогруппу при $C_{(2)}$ и $C_{(4)}$ и остаток 1-валентного первичного, вторичного или третичного амина при $C_{(6)}$ пиримидинового ядра; фенильное ядро содержит в 3 и 4 положениях H, Cl, OCH_3, NH_2, NO_2 или CN. Нагреванием 6-хлор-2,4-диамино-5-(*n*-хлорфенил)-пиримидина с ди-*н*-бутиламином в спирте 7 час. при 200—210° получают 6-ди-*н*-бутиламино-2,4-диамино-5-(*n*-хлорфенил)-пиримидин, т. пл. 116—117°. Аналогично получены следующие производные 2,4-диамино-5-(*n*-хлорфенил)-пиримидина (указаны $C_{(6)}$-заместитель и т-ра плавления); диметиламино, 212—213°; диэтиламино; ди-*н*-пропиламино; пиперидино, 190°; гексаметиленимино, 153°; пирролидино, 199—200°; ди-*н*-пентиламино (хлоргидрат, т. пл. 140—150°); и следующие производные пиримидина (указаны название и т-ра плавления): 2,4-диамино-6-ди-*н*-бутиламино-5-(3′,4′-дихлорфенил)-пиримидин, 106°; 2,4,6-триамино-5-(*n*-хлорфенил)-пиримидин, 280—281°; 2,4,6-триамино-5-фенилпиримидин, 241°; 2,4,6-триамино-5-(*n*-нитрофенил)-пиримидин, 362—365° (хлоргидрат, т. пл. 302—305°); 2,4,6-триамино-5-(*n*-аминофенил)-пиримидин, 220° и после повторного отвердевания 238°; 2,4,6-триамино-5-(*n*-цианфенил)-пиримидин, 365—372°; 2,4-диамино-6-ди-*н*-бутиламино-5-фенилпиримидин, т. пл. 195°; 2,4-диамино-6-ди-*н*-бутиламино-5-(*n*-нитрофенил)-пиримидин, 171°. В. У.

66406 П. Производные пурина (Derivatives of purine) [Wellcome Foundation, Ltd]. Англ. пат. 713286, 11.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, 1432—1433 (англ.)]

Для получения 6-тиопурина обрабатывают 6-оксипурин реактивом, способным превращать OH-группу в SH-группу, напр. гипоксантин и P_2S_5 при нагревании (8 час.; 200°) в 1,2,4-тетрагидронафталине дают 6-тиопурингидрат, получающийся также из 4-амино-5-формамидо-6-оксипиримидина. Он является в-вом, тормозящим развитие опухолей. Я. К.

66407 П. Способ получения β-ионилиденацетальдегида и продуктов его превращения с активностью витамина А (Procédé de préparation de la β-ionylidene-acétaldéhyde et de ses produits de réaction à activité de vitamine A.) [N. V. Philips Gleilampenfabriken]. Франц. пат. 1075147, 13.10.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 3, 190 (франц.)]

Чистый β-ионилиденэтанол, имеющий в УФ-спектре поглощения два максимума (2560 и 2400 A), окисляют при помощи перекиси марганца. А. Т.

66408 П. Смеси, обладающие активностью витамина B_{12}, и способ их получения. Рикс, Вуд (Vitamin B_{12}-active composition and process of preparing same. Rickes Edward L., Wood Thomas R.) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2703302, 1.03.55

Смеси, содержащие витамин B_{12} и обладающие *L.L.*D.-активностью, получают ферментацией в водн. питательной среде при посредстве штамма *Schizomycetes*, *Torula* или *Eremothecium*, образующего активные в-ва (I), в условиях глубинной аэрации, после чего из питательной среды извлекают I и из полученного экстракта выделяют концентрат I с активностью от 440 до 11 миллионов единиц на 1 *мг*. В. У.

66409 П. Получение *L.L.*D-активных веществ при помощи *Streptomyces*. Рикс, Вуд (Production of L. L. D-active substances by streptomyces. Rickes Edward L., Wood Thomas R.) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2703303, 1.03.55

Активно влияющие на рост *L. L.*D. в-ва (I) получают в водн. питательной среде методом глубинной ферментации при помощи штамма *Streptomyces*, образующего I, после чего извлекают I и из полученного экстракта выделяют концентрат I с активностью не меньше 440 ед. *LL*D на 1 *мг*. В. У.

66410 П. Синтез 4′-фосфата пантотеновой кислоты. Баддили, Тейн (Procédé de synthèse du 4′-phosphate de l'acide pantothénique. Baddiley James, Thain Eric M.) [National Research Development Corp.]. Франц. пат. 1071149, 25.08.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 3, 556 (франц.)]

Вводят в р-цию аралкильный эфир пантотеновой к-ты и дигалоидфосфинат фенила в присутствии безводн. третичного основания; полученный аралкильный эфир 2′4,′-фенилфосфата и пантотеновой к-ты обрабатывают таким образом, чтобы удалить аралкильную и фенильную группы и получить 2′,4′-фосфат пантотеновой к-ты, который затем гидролизуют для образования 4′-фосфата пантотеновой к-ты. О. С.

66411 П. Способ получения эстрогенов с сопряженными связями. О'Кифф (Method of obtaining a conjugated estrogen preparation. Stiller Eric T., O. Keeffe Andrew Ellis) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2720483, 11.10.55

Патентуется способ извлечения эстрогенов (I) с сопряженной связью из мочи беременных кобылиц обработкой р-ром алкиламина с длинной цепью в р-рителях, не смешивающихся с водой (алканолах, их эфирах с низшими алифатич. к-тами, алкилкетонах, простых алкильных эфирах, углеводородах и галоидопроизводных углеводородов) при pH 0,9—12 (предпочтительно 3,5) и выделением очищ. I из р-ра в органич. р-рителе. Напр., 100 *г* высушенной мочи беременных кобылиц с активностью 415 *μг/г* растворяют в 330 *мл* воды, фильтруют, фильтрат обрабатывают дважды по 190 *мл* толуола (для удаления эстрогенов, не имеющих сопряженных связей), водн. слой экстрагируют дважды по 66 *мл* 10%-ного р-ра *н*-додециламина в пентазоле (смесь синтетич. амиловых спиртов). Пентазольный слой очи-

XUM

щают пропусканием через колонку с катионообменной смолой и экстрагируют водой. Водн. слой высушивают вымораживанием, остаток распределяют между эф. и водой, эфирный слой экстрагируют водой при pH 12, водн. фазу нейтрализуют, высушивают вымораживанием и получают требуемый препарат **I**. Ю. В.

66412 П. Продукты присоединения бисульфитов к альдегидам, производным кортизона и гидрокортизона. Линза, Роджерс (Bisulfite addition products of aldehyde derivatives of cortisone and hydrocortisone. Leanza William J.), Rogers Edward F.) [Merck & Co. Inc.]. Пат. США 2720481, 11.10.55

Известное терапевтич. применение гормонов: Δ^4-3,11, 20-трикето-17α,21-диоксипрегнена (кортизона) и Δ^4-3, 20-дикето-11β,17α, 21-триоксипрегнена (гидрокортизона), а также их производных — эфиров и альдегидов, в частности кортизон-21-альдегида (**I**) и гидрокортизон-21-альдегида (**II**) затруднено и ограничено их нерастворимостью в воде и необходимостью применять в виде суспензий. Найдены хорошо растворимые в воде продукты присоединения щел. и щел.-зем. бисульфитов к **I** и **II**, биологич. испытание которых показало их одинаковую активность сравнительно со свободными альдегидами. К р-ру 2,25 *г* моногидрата **I** в 50 *мл* CH_3OH прибавляют р-р 6,62 *г* $NaHSO_3$ в 50 *мл* воды, р-рители удаляют отгонкой в вакууме при 20°, остаток растворяют в 200 *мл* кипящего абс. спирта и фильтруют, фильтрат концентрируют частичной отгонкой, охлаждают и получают белые, гигроскопич. кристаллы $NaHSO_3$—**I**, поглощающие при хранении на воздухе 1—2 моля воды; высушенный при 60° безводн. продукт плавится при 191—192° (разл.), $[\alpha]^{24}_D$ + 170° (вода), максим. абсорбции 2450 А, Е% = 354 (вода), растворимость (Р) в воде при 23° 12%, что примерно в 180 раз превышает растворимость **I** в воде. Аналогично получены: $KHSO_3$ — **I**, т. пл. 237—240° (разл.), $[\alpha]^{24}_D$ + + 165° (вода), максим. абсорбции 2450 А, Е% = 349 (вода), Р в воде 0,5%; $NaHSO_3$ — **II**, т. пл. 191—192°, максим. абсорбции 2420 А, Е% = 318 (CH_3OH), Р в воде 7%; $KHSO_3$ — **II**; $Mg(HSO_3)_2$ — **I**, Р в воде 4%; $Mg(HSO_3)_2$ — **II**; $Ca(HSO_3)_2$ — **I** спекается при 185° и разлагается при 225°, Р в воде 2%; продукты присоединения **I** и **II** к бисульфитам щел.-зем. металлов могут быть получены р-цией обмена щел. бисульфитов **I** или **II** с растворимыми в воде солями щел.-зем. металлов, напр. 0,5 *г* $NaHSO_3$ — **I** растворяют в 5 *мл* воды и прибавляют р-р 0,5 *г* $CaCl_2$ в 3 *мл* воды; тотчас выпадает $Ca(HSO_3)_2$ — **I**. Ю. В.

66413 П. Модифицированный с помощью мочевины инсулин и способ его получения. Бишофф (Urea-modified insulin and process for preparing. Bischoff Fritz E.). Пат. США 2704737, 22.03.55

Способ получения растворимого инсулинного препарата с замедленным действием отличается тем, что инсулин нагревают с конц. водн. р-ром мочевины или метилмочевины (свыше 20%) при т-ре между 35° и т-рой кипения р-ра с последующим отделением инсулина от названного раствора. И. Г.

66414 П. Терапевтический препарат (Therapeutic compositions) [Aktiebolaget Kabi]. Англ. пат. 713215, 4.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2553 (нем.)]

Препарат для наружного применения содержит хлорофилл и (или) водорастворимые его производные, напр. Na — Cu-хлорофиллин, смачиватель и бактерицидное соединение четвертичного NH_4. Смесь вводят в мази, содержащие полиэтиленгликоль с т. пл. 20—50°, преимущественно с т. пл. 35°—40°. К. Г.

66415 П. Симпатомиметический препарат (Sympathomimetic preparation) [Smith Kline & French International Co.]. Англ. пат. 715305, 8.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, 1434 (англ.)]

Для получения лекарственной формы симпатомиметич. аминов (D-фенамина; D, L-первитина и D-первитина) готовят жиро-восковую капсулу, заключающую 2—10 *мг* препарата без защитной оболочки. Кроме того, капсула содержит 50—400 чешуек того же препарата с оболочкой различной толщины; распределяясь по всему желудочно-кишечному тракту, они постепенно освобождают препарат и поддерживают его постоянный уровень в крови в течение 10—12 час. Допускается комбинирование препарата с седативными средствами. А. Т.

66416 П. Стоматические препараты (Oral preparations) [Colgate-Palmolive-Peet Co.]. Австрал. пат. 161268, 3.03.55

Препарат для гигиены полости рта содержит в качестве активного ингредиента (до ~5% по весу) насыщ. алифатич. ациламид карбоновой к-ты, в котором алифатич. ацил имеет 12—16 атомов С, а остаток аминокарбоновой к-ты 2—6 атомов С. Препарат не должен содержать материала из высших жирных к-т в таком кол-ве, которое может существенно повредить действию указанного амида. И. Г.

66417 П. Способ получения препаратов, содержащих азулен. Янистин (Verfahren zur Herstellung von Azulenhaltigen Präparaten. Janistyn Hugo). Швейц. пат. 299100, 2.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2553 (нем.)]

Для получения чистого концентрата азулена последний, полученный в виде пикрата или соединения с тринитротолуолом в присутствии алифатич. кетонов или эфиров, напр. ацетона или этилацетата, разлагают щелочью, промывают и перегоняют с водяным паром. Чистый азулен применяют в мазях или в виде р-ров в эфире, жирных или минер. маслах. И. Г.

66418 П. Способ получения инъекционных водных растворов длительного действия из не растворимых в воде лекарственных веществ. Лехлейтнер, Ритцер (Verfahren zur Herstellung injizierbarer wäßriger Lösungen mit Depotwirkung von an sich wasserunlöslichen therapeutisch wirksamen Stoffen. Lechleitner Ermenfried, Ritzer Hermann) [Alpine Chemische Akt.-Ges]. Австр. пат. 178164, 10.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2520—2521 (англ.)]

Указанные длительно действующие р-ры получают, вводя нерастворимые в-ва (3—15%) в смесь 15—50% водн. р-ра пиразолинона $NR^1R^2CR^3 = CR^4CO$ (**I**), где (N и CO связаны в цикл)

R^1 — арил, R^2 — арил или алкил, R^3-алкил или OH, R^4-алкокси, амино или H, и 50—85% H_2O. Образующаяся тройная система от прибавления воды или водн. р-ров разделяется на 2 фазы, что образует депо выпадающего в организме активного нерастворимого в-ва. Так, 200 *г* **I** ($R^1 — C_6H_5$, $R^2 = R^3 — CH_3$, $R^4 — H$) (**II**) в 500 *мл* дважды перегнанной H_2O нагревают до 60°, прибавляют 100 *г* лактофентидида, смесь перемешивают и наполняют ею ампулы. Или, 190 *г* **I** ($R^1 — C_6H_5$, $R^2 — C_2H_5$, $R^3 — CH_3$, $R^4 — H$) растворяют в 500 *мл* H_2O, к р-ру прибавляют 100 *г* *n*-$CH_3COC_6H_4OC_6H_5$. Аналогично прибавляют к 31,2 *г* **II** в 62,6 *г* дважды перегнанной воды 6,2 *г* *n*-$H_2NC_6H_4COOC_2H_5$ или к 200 *г* **I** ($R^1 = R^2 = C_6H_5$, $R^3 — CH_3$, $R^4 — CH_3O$) в 500 *г* дважды перегнанной H_2O прибавляют 80 *г* салициламида. О. М.

66419 П. Лекарственные водные коллоидные препараты, содержащие кальций. Маталон, Ноттон (Therapeutic aqueous colloidal preparations containing calcium. Metalon R., Notton H. E. F.) [Crookes Labs., Ltd]. Англ. пат. 712505, 28.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, 1434 (англ.)]

Водный колл. препарат, содержащий Ca-соль алифатич. к-ты (Ca 0,05—0,1%), напр. Ca-олеат, с прибавлением не растворимого в воде витамина, напр. кальцифе-

рола с содержанием 5000—20 000 *ед/мл*, стабилизуют внесением р-ра нетоксич. неионного поверхностноактивного в-ва (0,05—10 *г* на 100 *мл*), напр., продукта конденсации окиси этилена (или ее полимера) с высокомолекулярным алкоголем, или амином, или жирной к-той, или же 0,05—0,5 декситанового эфира (монолеата, лаурата, пальмитата сорбитана). Возможно также введение добавочного стабилизатора (глицерин, маннит, сахароза) и 0,5—1% желатины. О. М.

66420 П. Липкая повязка (Adhesive bandage) [Johnson and Johnson]. Австрал. пат. 161017, 24.02.55

Покрытие на ткани для липкого слоя в липком бинте или других липких перевязочных средствах, представляет модифицированный крахмал и водорастворимую Al-соль, в кол-ве, отвечающем ~0,25—2,5% Al от веса крахмала. И. Г.

66421 П. Искуственные зубы и составы для их изготовления (Artificial teeth and compositions, methods and apparatus for forming same) [Dentists supply Co. of New York]. Англ. пат. 706402, 31.03.54

Эмаль искусств. зуба состоит из продукта сополимеризации мономеров, содержащих не менее 1 группы $CH_2=C=$, напр. стирола, диаллилфталата или винилацетата, и ненасыщ. полиэфира двухатомного спирта, напр. пропилен- или этиленгликоля, и α,β-этилендикарбоновой к-ты или ее ангидрида, напр. малеиновой, фумаровой или итаконовой, причем эти к-ты можно частично заменять насыщ. дикарбоновой к-той, напр. фталевой. Смесь мономера и полиэфира полимеризуют в присутствии катализатора (напр., гидроперекиси или пербензоата третичного бутила, перекиси бензоила, ди-третичного бутилдиперфталата или гидроперекиси гидроциклогексила) до стадии геля, задерживают полимеризацию добавлением ингибитора, напр. *трет*-бутилкатехина или хинона; перед формованием прибавляют наполнитель, устойчивый к абразивному действию, напр. стеклянное волокно и дополнительное кол-во катализатора; полученной пастой покрывают тело зуба в форме и отверждают нагреванием или, предпочтительно, действием актиничного света, причем образуется прочная связь между эмалью и телом зуба. Стеклянное волокно можно покрыть смолами, напр. диметилакрилатной, фенолальдегидной, полиамидной, полибутилметакрилатной, или из поливинилбутираля, ацеталя или формаля: предпочтительно к гелю добавляют одновременно с волокнистым материалом пигменты, красители или флуоресцирующие в-ва. Основу зуба можно изготовлять из полиметил- или этилметакрилата, полистирола, поливинилхлорида или соотв. ацетата, полиамидной смолы, ацетилцеллюлозы или их смесей или из винильных сополимеров. Стеклянное волокно можно заменить другими наполнителями, напр. стеклянным порошком, полевым шпатом, порошком или волокнами фарфора, металла, синтетич. пластмасс, Al_2O_3 или SiC. Ю. В.

66422 П. Хирургические перевязочные средства (Surgical dressings) [Johnson and Johnson]. Австрал. пат. 160995, 24.02.55

Для получения перевязочного материала с липкой поверхностью, его покрывают пленкой из полиэфира, с большим мол. весом и с т-рой плавления не ниже ~240°, представляющего собой продукт конденсации терефталевой к-ты и гликоля ф-лы $HO(CH_2)_nOH$, где $n = 2—10$ включительно. И. Г.

См. также: Антитуберкулезные 19689Бх. Антигистаминные 64894. Антималярийные 64953. Антикоагулянты крови 64912, 64932, 64933. Препарат от лучевой болезни 64916. Канцерогенные 64922. Противоопухолевые 66208. Снотворные 64944; 19625Бх, 19628Бх. Анальгетики 19637—19639Бх. Анастетики 19644Бх. Антисептики 64959, 64898, 64945. Спазмолитики 19655Бх, 19657Бх. Производн. кумарина 19681Бх. Алкалоиды 65031; 19635Бх, 19636Бх, 19684Бх. Глюкозиды 65128; 19660Бх, 19683Бх, 19694Бх. Витамины 64306, 65050, 65090, 65092—65094; 18767Бх, 18932Бх, 18942Бх, 19072Бх, 19411Бх. Сердечное средство 19668Бх. Курареподобные 64895, 64976; 19663Бх. Сердечные яды 65066. Гормоны 64873, 64883, 64929, 65055, 65057—65059, 65061—65063; 19435Бх, 19436Бх, 19441Бх. Стероиды 19627Бх. Антибиотики 64890, 65098, 67318, 67365; 19107Бх, 19113Бх, 19114Бх. Промежуточные продукты 66208. Анализ лекарственных в-в 65382. Стеклянная посуда 65716, 65706.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

66423. Основа для изготовления фотографических пленок. Вабич (Sigurnosna podloga za film. Vabič Vladimir), Kemija u industriji, 1955, 4, № 11, 219—226, 229 (хорв.)

Изложены основные технологич. стадии процесса изготовления основы фотопленок. Описана хим. природа различных эфиров целлюлозы, дана характеристика ацетилцеллюлозы и ее физ.-хим. и механич. свойства в зависимости от содержания ацетильных групп. Дан состав различных видов лака и изложено нанесение его на основу. Описаны принципы рекуперации р-рителей при отливе основы. С. Ш.

66424. Роль иодистого серебра в эмульсии. Мудровчич (Uloga srebrnog jodida u emulziji. Mudrovčic M.), Kemija u industriji, 1955, 4, № 4, F—9—F-16 (хорв.)

Описание свойств AgJ, адсорбция его ионов и фотографич. эффект при его употреблении в эмульсиях. Даны сенситометрич. сведения о иодобромосеребряных эмульсиях с большим содержанием AgJ и практическом применении этих эмульсий. Описаны свойства смешанных кристаллов AgBr(J) их спектральная чувствительность, внутренний фотоэффект и способность восстановления. Приведены новые данные о величине и форме эмульсионных монокристаллов. Исследовано влияние AgJ на светочувствительность эмульсий и сделана попытка объяснить наблюдаемые факты в связи с современными теориями образования скрытого фотографич. изображения. С. Ш.

66425. О аминопсевдоцианинах и их сенсибилизирующих свойствах. Мейер, Крич (Über Aminobenzthio-pseudozyanine und deren sensibilisierende Eigenschaften. Meyer Kurt, Krietsch Eberhard), Z. wiss. Photogr., 1953, 48, № 4—6, 126—136 (нем.)

Сенситометрическим и спектрографич. методами исследовано сенсибилизирующее действие по отношению к аммиачной (А) и нейтральной (Н) галоидосеребряным эмульсиям (Э) тиа-2′-хиноцианиниодида (I), ортохроматич. сенсибилизатора фирмы Агфа неуказанного строения (II), 3,1′-диэтил-6′-амино-(III) и 3,1′-диэтил-6-амино-2′-тиахиноцианиниодида (IV), а также смеси III и I. Ниже приведены результаты сенситометрич. испытаний, отдельно для каждого сорта Э, в следующей последовательности: сенсибилизатор, относительная чувствительность (чувствительность несенсибил. Э принята за единицу) общая и за желтым светофильтром, вуаль ($\times 10^2$) исходная и после хранения 48 час. при 60°. В скобках указаны кол-ва введенных сенсибилизаторов в *мг* на *кг* Э. АЭ (несенсибил.) — 1; 1; 3; 6. **I** (40) — 1; 194; 4; 7. **II** — 3; 588; 7; 10. **III** (20) — 1,2; 224; 5; 14. **III** (40) — 1,2; 224; 18; 28; **I** (20) + **III** (40) — 3; 437; 17; **IV** (40) — 0,9; 84; 3; 9 (вуаль дана для содержания сенсибилизатора 20 *мг/кг*). НЭ (несенсибил.) 1; 1; 7; 22. **I** (40) — 1; 23; 7; 24. **II** — 3; 69; 10; 36. **III** (20) — 1,4; 32; 5; 32. **III** (40) — 3, 2; 74; 13; 62. **I** (20) + **III** (40) — 2,8; 64; 9; 29.

Максимум сенсибилизации (МС) **I** по АЭ при 530 $m\mu$ с резким спадом в длинноволновой области, и провалом около 500 $m\mu$. АЭ + **III** — МС при 495 и 530 $m\mu$ с пологим спадом при отсутствии провала; АЭ + **I** + + **III** — МС при 495 и 540 $m\mu$, последний МС увеличенной интенсивности по сравнению с Э, сенсибилизированной одним **I**, и более резким спадом; провала нет. Эффект сенсибилизации и суперсенсибилизации сильно зависит от сорта Э. Эффективность сенсибилизации АЭ больше, чем НЭ. Комбинация **III** и **I** в АЭ дает эффект суперсенсибилизации, в НЭ он отсутствует. Синтез красителей производили путем конденсации четвертичных солей 2-алкилмеркаптопроизводных незамещ. гетероцикла и 2-метилпроизводного 6-ацетаминозамещ., в спирт. р-ре в присутствии триэтиламина при нагревании до кипения. Из полученных таким образом ацетильных производных **III** — светлокрасные иглы; т. пл. 290—291° (разл.), $\lambda_{макс}$ 510 $m\mu$; **IV** — светлокрасные иглы; т. пл. 287—290° (разл.), $\lambda_{макс}$ 500 $m\mu$; омылением конц. HCl получены соответственно **III** — т. пл. 235—237° (разл.), $\lambda_{макс}$ 520 $m\mu$ и **IV** — светлокрасные иглы; т. пл. 260—263° (разл.), $\lambda_{макс.}$ 510 $m\mu$ (все $\lambda_{макс}$ в спирт. растворах). Н. С.

66426. **Поддержание активности проявителя. Сообщение 2—6.** Левенсон (Maintaining developer activity. Levenson G. I. P.), Functional Photography, 1954, 5, № 8, 10—11, 14; № 9, 13—15; № 10, 12—14; № 11, 15—17; № 12, 11—13 (англ.)

Основной причиной истощения проявителей служит накопление растворимого бромида, образующегося в процессе проявления. Ввиду отсутствия технически пригодных способов его удаления, истощение проявителя компенсируется введением безбромидного освежающего р-ра, от скорости прибавления которого зависит равновесная конц-ия бромида в проявителе. Приводятся примерные нормы расхода освежающего р-ра при проявлении негативной и позитивной кинопленок, аэропленки, рентгенопленки. Описывается устройство для автоматич. введения освежающего р-ра с требуемой скоростью. Истощение проявителей связано также с расходованием проявляющих в-в. Рассматриваются хим. р-ции процесса проявления, относительный расход проявляющих в-в — метола и гидрохинона—при высоком и при низком pH и делаются выводы о необходимых конц-иях метола и гидрохинона в освежающем р-ре. Описаны анализы проявителей: р-рители проявляющих в-в; экстрагирование метола, гидрохинона и других проявляющих в-в; приборы для экстрагирования; методики определения метола и гидрохинона: титрование иодом, титрование сульфатом церия с применением спец. индикатора — ферроина и потенциометрич. титрование. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 22435. К. М.

66427. **Проявители, их действие и состав** (Entwickler-ihre Wirkung und Zusammensetzung. H. R.), Photo-Techn. und Wirtsch., 1956, 7, № 3, 101—102 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изложены сущность проявления, как окислительно-восстановительного процесса; понятие и значение окислительно-восстановительного потенциала проявляющего в-ва; влияние pH. Описаны различные типы проявителей — проявители поверхностные, глубинные, выравнивающие, мелкозернистые. Рассмотрена возможность уменьшения зернистости и повышения светочувствительности при проявлении. К. М.

66428. **Количественный анализ фенидоногидрохиноновых проявителей.** Аксфорд (The quantitative analysis of phenidonehydroquinone developers. Axford A. J.), Brit. J. Photogr., 1956, **103**, № 4997, 88—89; Photogr. Engng, 1956, **7**, № 1, 23—25 (англ.)

Сущность методики: к подкисленному и охлажденному после удаления SO_2 и хинона р-ру проявителя прибавляют избыток р-ра иода в присутствии крахмала и по истечении нескольких минут избыток иода оттитровывают р-ром тиосульфата. Приводится подробное описание хода анализа. К. М.

66429. **Новые направления в химии черно-белой фотографии.** Крживанек (Nové směry v chemii černobílého vyvíjení. Křivánek L.), Českosl. fotogr., 1955, № 10, 111 (чеш.)

Описаны новые проявители для фотобумаги. Заслуживает внимания проявитель фоматол М, который дает при печати на хлоросеребряных бумагах сине-черный тон. Проявитель содержит хинин, бензотриазол, нитробензимидазол и др. Эти примеси влияют на конечный тон снимка. Указанные примеси плохо растворимы в воде и поэтому добавляются в спирт. и ацетоновом р-ре. Описан проявитель пирекс типа родинала, применяющийся при репродукции документов, бумаг и др., и проявитель неофин, рекомендуемый для ультрамелкозернистых пленок и повышающий их чувствительность. Указаны новые проявляющие в-ва, фенидон и другие проявители. Автор заключает, что в настоящее время в технике проявления наблюдается стремление не к уменьшению зернистости, а к повышению светочувствительности. С. Ш.

66430. **Быстрая обработка черно-белых пленок с высокой разрешающей способностью.** Даффи (Rapid-processing black and white films of high resolving power. Duffy J. E.), Photogr. Engng, 1955, 6, № 2, 127—131 (англ.)

Пленки для съемки экрана катодно-лучевой трубки должны обладать следующими свойствами: 1) иметь достаточно высокую общую светочувствительность и спектральное распределение чувствительности, соответствующее спектральному распределению излучения фотографируемого экрана; 2) допускать обработку при сильно повышенной т-ре и быстро сохнуть после обработки; 3) давать изображения удовлетворительного качества. Использовались пленки Ansco Radarcopy тип 450, Telerecord тип 454, аэропленка Aerial Duplicating тип SS — 45296. Пленки изготовлены на негорючей основе. Эмульсионный слой сильно задублен. Для обработки применяется спец. оборудование. В одном из способов проявление проводится при 77° (±3°) в течение 0,3 сек. Проявитель: метол 14 *г*, гидрохинон 14 *г*, сульфит безводн. 52 *г*, едкий натр 27 *г*, бензотриазол 2 *г*, этиловый спирт 50 *мл*, вода до 1 *л*. Фиксирование в р-ре тиосульфата аммония. Общее время обработки от момента съемки до получения изображения, готового для проекции, 0,2—0,3 сек. Разрешающая способность, полученная на пленке Radarcopy, больше 100 *штрих/мм*. Второй способ обработки состоит в одновременном проявлении и фиксировании при 32° (рецепт фиксирующего проявителя не указан). Время обработки 10 сек. С пленкой Telerecord были получены следующие результаты: $\gamma = 0{,}6$—$0{,}9$ (в зависимости от рецепта фиксирующего проявителя); $D_{макс.} = 2{,}3 - 2{,}5$; разрешающая способность 100 *штрих/мм*, зернистость несколько бо́льшая, чем при обычной обработке. К. М.

66431. **Позитивы для фотолитографии, получаемые химическим обращением.** Каккетт (Positives for photolithography by chemical reversal. Cackett F. G. S.), J. Photogr. Sci., 1955, **3**, № 4, 129—133 (англ.)

Для печати одноцветных и цветных иллюстраций пользуются офсетным литографированием. Печатными формами служат пластины из грубозернистого цинка и алюминия, для изготовления которых требуется позитив. Описаны способы изготовления растровых позитивов, включающие получение негативов и контактных

позитивов, т. е. две отдельные операции с ретушью на каждой стадии. Рекомендован более экономичный способ прямого изготовления позитива с помощью хим. обращения, для чего удобным материалом служит пленка с спец. эмульсиями «Лито-Нег». Описаны три способа изготовления позитивов: 1) способ получения пленочных позитивов шрифтов и оттисков на фотобумаге; после короткой экспозиции и приблизительно $^1/_3$ времени проявления в черной кювете негативное изображение используют как экран для экспозиции позитива, проводимой в той же кювете, с последующим полным проявлением; 2) способ получения растровых и штриховых позитивов, осуществляемый отбеливанием и проявлением. После экспозиции и проявления в гидрохиноновом проявителе с едкой щелочью пленку или пластинку отбеливают в р-рах марганцевой или хромовой к-т; остающееся после осветления позитивное изображение экспонируют и проявляют; 3) способ с рельефом отбеливания Кодака, имеющий преимущества для штриховых изображений. Пленки после проявления отбеливают в р-ре $CuSO_4$ и H_2O_2 и получают рельефное позитивное изображение, которое экспонируют и проявляют. Описано получение полутоновых репродукций, измерение плотности позитивов. Для улучшения позитивов, получаемых хим. обращением, необходимо применение тонкозернистых плит, включая анодизированный алюминий, улучшение качества бумаги, красок, машинной техники и стандартизация операций. Б. Б.

66432. EFKA — защитные светофильтры. Булатовский (EFKA — zaštitni filtri. Bulatovski Petar), Kemija u industriji, 1954, **3**, № 9, Fotokemijska ind., F-33—F-34 (хорв.)

Перечислены защитные светофильтры EFKA, применяемые в фотолабораториях для неактиничного освещения. С. Ш.

66433. Вода для приготовления растворов при обработке пленки. Винцетич (Voda za pripremu razvijača u industrijama obrade filmske vrpce. Vincetic Kornel), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 8, F-23—F-24 (хорв.)

Описаны результаты сенситометрич. испытания проявителей, изготовленных с дистилл. водой, жесткой водой, не содержащей кислорода воздуха, и жесткой водой, лишь нагретой до 50°. При испытании получены одинаковые результаты. На основании этого предлагается при изготовлении проявителя в практике применять водопроводную воду, нагретую до 50° без предшествующей обработки. С. Ш.

66434. Потребление серебра в фотографической промышленности. Доляк, Шплайт (Režim srebra u fotokemijskoj industriji. Doljak Marijan, Šplait Mladen), Kemija u industriji, 1956, 5, № 3, F-7—F-9 (хорв.; рез. франц.)

Описано применение серебра и виды его отходов в фотографич. пром-сти при произ-ве фотоматериалов и в других случаях применения серебряных солей. Перечислены способы регенерации серебра и экономич. эффект, который может быть получен при правильной организации этого производственного процесса. С. Ш.

66435. Облегчение лабораторных работ посредством предварительного испытания фотобумаги. Климт (Leichtere Laborarbeit durch Typisierung der Papiere. Kliemt H.), Photo-Techn. und Wirtsch., 1956, **7**, № 2, V—VI (нем.)

При печати и обработке фотобумаг возникают затруднения в связи с отсутствием точных характеристик их фотографич. свойств. Общепринятые определения, как контрастная, нормальная, мягкая и т. п., недостаточны. Светочувствительность у фотобумаг одного и того же типа, но разных фирм, сильно колеблется. Затруднения при работе увеличиваются при одновременном использовании фотобумаг нескольких фирм. Предлагается предварительное испытание фотобумаг. «Копировальный тест» представляет собой серый оптический клин, используемый в способе DIN. Другой тест, называемый «Унитест», имеет, кроме серого клина, шесть цветных светофильтров для определения цветочувствительности фотобумаги. Иллюстрируются результаты испытаний ассортимента бумаг. К. М.

66436. Величина эмульсионных зерен и зернистость фотографических слоев. Клейн (Korngröße und Körnigkeit photographischer Schichten. Klein E.), Photo-Techn. und Wirtsch., 1956, **7**, № 3, 98, 100 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Основные сведения о размерах и форме непроявленных и проявленных зерен различных эмульсий (в частности, Микрата Агфа с разрешающей способностью более 1000 *штрих/мм*) с указаниями по методике электронно-микроскопич. съемок, иллюстрируются отлично выполненными микроэлектронографиями. Приведены кривая распределения зерен по величинам и кривая зависимости логарифма светочувствительности от логарифма среднего диаметра эмульсионных зерен. Объясняется природа зернистости изображения в негативе и в напечатанном с негатива позитиве. Дается понятие о различных способах измерения зернистости: микрофотометрич., по коэфф. Каллье и по допустимому предельному увеличению. К. М.

66437. Цветные кинопленки Истменколор, их строение и фотографические свойства. Чельцов В. С., Ткаченко Т. Г., Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, **1**, № 2, 143—147

Описан применяемый в цветной кинематографии США комплект кинопленок Истменколор, состоящий из негативной, дубль-негативной и позитивной цветных пленок, содержащих «защищенные» цветные компоненты, и панхроматич. черно-белой пленки для промежуточных позитивов. Приведены строение пленок, распределение эффективной спектральной светочувствительности, характеристики спектрального поглощения маскирующих компонент в негативной и дубль-негативной пленках и красителей цветного проявления. Отмечены особенности обработки пленок в отношении состава проявляющих р-ров и применения стабилизирующих р-ров. Приведена схема получения позитивов с применением описанных пленок и перечислены особенности пленок истменколор, благодаря которым получаются изображения с очень хорошей цветопередачей и резкостью. Т. Т.

66438 Д. Пигментная бумага. (Изучение основных свойств и пути улучшения качества). Сопова О. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. полиграф. ин-т, М., 1955

66439 П. Способ получения пленок с омыленным поверхностным слоем. Алинк,Ясперс, Рейссел (Verfahren zur Herstellung oberflächlich verseifter Folien oder Filme durch Verseifen von Folien oder Filmen. Alink Roelof Jan Henrik, Jaspers Alphonsus Maria Jacobus, Rijssel Tijs Willen van) [N. V. Philips' Gloeilampenfabriken]. Пат. ФРГ 920099, 11.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6669 (нем.)]

Патентуется способ получения пленок с омыленным поверхностным слоем для фотографич. целей. Пленку из эфира целлюлозы, содержащего от 1,5 до 3 молекул жирной к-ты на один глюкозидный остаток, омыляют до содержания соответственно 0,5—1,5 молекул, после чего обрабатывают в р-ре (I), который содержит в-во, уменьшающее набухание, причем не применяют водн. р-ров, содержащих лишь одно- или двухосновные к-ты. I может содержать: первичный насыщ. спирт

напр. бутанол с цепочкой из 4—11 атомов С; р-р хорошо водорастворимой карбоновой к-ты в спирте; водорастворимую соль по крайней мере трехосновной к-ты; водорастворимый фторид; р-р соли сульфированной алифатич. гидрокарбоновой к-ты не менее чем с 10 атомами С; толуол и (или) тетрагидронафталин и, (или) бензол и (или) жидкий эфир. В качестве I может применяться также р-р многоосновной к-ты, напр. H_3PO_4, в бутаноле. С. Б.

66440 П. Фотографические эмульсии, содержащие соединения солей окиси ртути с аминами. Аллен, Байерс, Меррей (Photographic emulsions containing molecular compounds of mercuric salts with amines. Allen Charles F. H., Byers John R., Jr, Murray Thomas F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2728663, 27.12.55

Патентуются светочувствительные галоидосеребряные эмульсии, содержащие небольшое кол-во соединения соли ртути и азотсодержащего в-ва из классов следующих в-в: 1) гетероциклич. соединений азота, в которых гетероциклич. атом азота, по крайней мере, тремя валентностями связан с атомами С; 2) аминозамещ. однокольцевых ароматич. соединений, в которых атом азота аминогруппы тремя валентностями связан с атомами С; 3) солей этих в-в и галоидоводородной к-ты; 4) солей галоидоводородных к-т и алифатич. аминов, содержащих, по крайней мере, три атома С. К. М.

66441 П. Фотографические эмульсии, содержащие соли ртути. Карролл, Меррей (Photographic emulsions containing mercury salts. Carroll Burt H., Murray Thomas F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2728664, 27.12.55

Галоидосеребряная эмульсия, вуаль которой при хранении существенно не увеличивается, а светочувствительность не уменьшается, содержит на 1 моль галоидного серебра не более 0,25 *мг* одной из солей ртути — хлорной ртути, хлористой, бромной, бромистой, иодной, иодистой, азотнокислой окисной или закисной, сернокислой закисной, уксуснокислой, окисной, $K_2Hg(CN)_4$, K_2HgBr_4. К. М.

66442 П. Фотографические эмульсии с соединениями ртути, связанной с углеродом. Любнер, Меррей (Photographic emulsions containing mercuric compounds having carbonmercury bond. Leubner Gerhard W., Murray Thomas F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2728665, 27.12.55

Патентуется светочувствительная галоидосеребряная эмульсия, содержащая небольшое кол-во органич. соединения, в котором атом Hg посредством неионной связи присоединен к атому С органич. цикла, а ионной связью — к аниону. К. М.

66443 П. Фотографические эмульсии, содержащие 1,2-дитиолан. Мочел (Photographic emulsions containing a 1,2-dithiolane. Mochel Walter Edwin) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2728668, 27.12.55

Патентуется эмульсия светочувствительного галоидного серебра в синтетич. водопроницаемом коллоиде, содержащая соединения 1,2-дитиолана. Т. Т.

66444 П. Мероцианиновые красители, содержащие бензимидазольное ядро. Ван-Лэр, Брукер (Merocyanine dyes containing a benzimidazole nucleus. VanLare Earl J., Brooker Leslie G. S..) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 515192, 2.08.55

Патентуются способы получения красителей общей ф-лы R′ — N — D—N(R)—C=(CH — CH)$_n$—C—C = O (с Q; где R и R′ — насыщ. алкильная группа с числом атомов С от 1 до 5; D-бензо- или нафтогруппа; Q — атомы, замыкающие остаток 2-тиобарбитуровой к-ты и n — 1,2 или 3) путем конденсации четвертичных солей 2-метил-1-R-бенз- или нафтимидазолов с 5-ацетанилинометилен-2-тиобарбитуровыми к-тами или их виниленовыми гомологами в присутствии основных агентов. Напр., 5-(1′,3′-диэтилбензимидазолинил-2′-бутенилиден)-1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая к-та получается взаимодействием иодэтилата 1-этил-2-метилбензимидазола с 5-(3-ацетанилиноаллилиден)-1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой к-той в присутствии триалкиламина. Т. Т.

66445 П. Получение промежуточных продуктов красителей. Кендалл, Фрай, Саггейт (Production of dyestuff intermediates. Kendall J. D., Fry D. J., Suggate H. G.) [Ilford, Ltd]. Англ. пат. 693623, 1.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 4342 (англ.)]

Соединения ф-лы R″ — N(R′)(X) = (CH — CH)$_n$ = = CCH = (CH — CH)$_m$ = C(OR)CH_3(R — алкил; R′ — алкил или аралкил; R″ — остаток 5- или 6-членного гетероциклич. ядра; n и m = 0 или 1; X — кислотный остаток) служат промежуточными продуктами цианиновых красителей. Напр., 6 *г* 2-(3′,3′-диацетилаллилиден)-3-метилдигидробензтиазола (I) суспендируют в 20 *мл* сухого спирта, насыщ. HCl при 0°; смесь охлаждают до —70° и выдерживают 24 часа (метод А); осадок хлорметилата 2-(4′-этокси-1′,3′-пентадиенил)-бензтиазола (II) отфильтровывают, соединяют со 2-й фракцией, полученной при упаривании, растворяют в спирте и прибавлением водн. р-ра KJ превращают в иодметилат II; оранжево-желтые кристаллы, т. пл. 190° (разл., из сп.). 2 *г* I прибавляют к 20 *мл* CH_3OH, насыщ. HCl при 0°; смесь оставляют стоять 8 час. при 0° и 16 час. при 25° (метод Б); упаривание в вакууме дает хлорметилат 2-(4′-метокси-1′,3′-пентадиенил)-бензтиазола (III); красные кристаллы с синим блеском, т. пл. 97—98° (разл.). 2-Диацетилметилен-3-метилдигидробензтиазол или 2-ацетилметилен-3-метилдигидробензтиазол (IV) при обработке по методу А дают хлорметилат 2-(2′-этоксипропенил)-бензтиазола, т. пл. 219° (разл.). IV при обработке по методу Б дает хлорметилат 2-(2′-метоксипропенил)-бензтиазола, т. пл. 227° (разл.). 2-Ацетилметилен-3-этилдигидробензтиазол дает (метод А) хлорэтилат 2-(2′-этоксипропенил)-бензтиазола, т. пл. 225° (разл.). 2-(3′,3′-Диацетилаллилиден)-3-метилдигидробензтиазол (V, т. пл. 193°) дает (метод А) хлорметилат 2-(4′-этокси-1′,3′-пентадиенил)-бензоксазола, оранжевый, т. пл. 85°, и (метод Б) хлорметилат 2-(4′-метокси-1′,3′-пентадиенил)-бензоксазола (VI), оранжево-желтый, т. пл. 86°. 2-(3′,3′-Диацетилаллилиден)-1-метилдигидрохинолин (VII), т. пл. 198°) дает (метод Б) хлорметилат 2-(4′-метокси-1′,3′-пентадиенил)-хинолина, красные кристаллы, т. пл. 81°, а 1,3,3-триметил-2-(3′,3′-диацетилаллилиден)-индолинхлорметилат 2-(4′-метокси-1′,3′-пентадиенил)-3,3-диметилиндоленина; мелкие малиновые кристаллы, т. пл. 97—99°. V и VII получены по способу, описанному в англ. пат. 553143. В. У.

66446 П. Слои, поглощающие ультрафиолетовые лучи. Фирк (Ultraviolet absorbing layers. Fierke Scheuring S.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2691579, 12.10.54

Предложен фотоматериал, включающий подложку, желатиновый галоидосеребряный слой и желатиновый слой, содержащий сополимер (I) стирола и ненасыщ. алифатич. соединения с карбоксильными группами, а также в-во (II), поглощающее УФ-лучи. I содержит полимерную углеводородную цепочку с периодически повторяющимися фенильными и карбоксильными группами совместно с карбамидными или карбимидными группами; II — в-во общей ф-лы R¹—(X)N(Z) = C—

—CH=C(Z′)—N—R² или R¹(X)N(Z) = C—CH = CH—
—C=C(R²)—N(R⁴)—C (R³)= CH, где R¹, R² и R³ — алкильная группа; R⁴ - алкильная группа, содержащая по крайней мере 9 атомов C; X — кислотный остаток; Z и Z′ — неметаллич. атомы для замыкания гетероциклич. кольца типа бензоксазола, тиазолина, тиазола или бензотиазола. С. Б.

66447 П. Эфиры и амиды салициловой кислоты в качестве компонент в фотографии. Салминен, Уэйсбергер (Salicylic acid ester and amide photographic coupler compounds. Salminen Jlmari F., Weissberger Arnold) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2728660, 27.12.55

Патентуется способ получения цветного фотографич. изображения в галоидосеребряном эмульсионном слое путем проявления экспонированного слоя первичным ароматич. амином в присутствии компоненты строения CH = C(R) — CH = C(OH) — C(COOR′) = CH и CH= =C(R) — CH = C(OH) — C(CONHR²) = CH, где R — амино- или ациламиногруппа, R′—группировка, содержащая алкильную группу с числом атомов C от 1 до 20 и моноциклич. арильную группу ряда бензола. Т. Т.

66448 П. Полимерные компоненты цветного проявления. Мак-Куин (Polymeric color formers. McQueen David M.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 501638, 20.04.54

Полимерная цветная компонента (ЦК) получена конденсацией полимерного кетальдона с компонентой цветного проявления, выбранной из групп ацилацетамидов, эфиров ацилуксусной и циануксусной к-т, амидов циануксусной к-ты, пиразолонов, аминопиразолонов и аминоацилацетамидов, с удалением воды. Конденсация производится в водн. щел. среде. В качестве ЦК может быть взят фениламинопиразолон (5). Повторяющееся звено кетальдона имеет ф-лу $[—CH_2—CHOH—]_m$— —$[CH_2—(R)—C —(R')CO]$, где m — число от 10 до 50; R и R′— члены группы, состоящей из водорода и углеводородных радикалов. Полимерная ЦК имеет повторяющееся звено строения $[—CH_2—CHOH—]_m$— — $[—CH_2—CH—CH = C—CO—N(C_6H_5) — N = C = (CH_3)]$, где m — число от 10 до 50. Б. Б.

66449 П. Способ цветного проявления фотографических изображений. Мадерни (Procédé de développement chromogène d'images photographiques) [Ciba A.-G]. Франц. пат. 1082337, 28.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 987 (франц.)]

Фотографический слой, уже не содержащий не растворимых солей Ag, проявляют ароматич. амином, способным образовать краситель, в присутствии в-ва, способного к сочетанию, и растворимой восстанавливающей соли. К. М.

66450 П. Проявление многослойных цветных пленок проявителями, содержащими меркаптоазолы. Смит (Development of multi-layer color films with developers containing mercapto azoles. Smith Edward A.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2725290, 29.11.55

Патентуется способ предупреждения перепроявления верхнего эмульсионного слоя многослойной пленки (состоящей из красночувствительного, зеленочувствительного и синечувствительного слоев, в которых образуются соответственно голубой, пурпурный и желтый красители), заключающийся в экспонировании и проявлении при 55° р-ром первичного ароматич. аминопроизводного проявляющего в-ва, содержащего 0,1 *г/л* 1-фенил-5-меркаптотетразола. К. М.

См. также: 64558, 64960, 64979.

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

66451. Эвкалиптовое масло, обогащенное цинеолом, из *Eucalyptus saligna*. Бургер (Ein cineolreiches Eucalyptusöl von *Eucalyptus saligna*. Burger Alfons M.), Parfüm. und Kosmetik, 1956, **37**, № 3, 118—119 (нем.; рез. англ., франц.)

Описано получение эфирного масла (М), обогащенного цинеолом, перегонкой листьев быстро растущего сорта *Eucalyptus saligna*. Отмечается, что выход М из старых листьев составляет 0,1—0,2% на взятые листья, из листьев свежих молодых побегов, выход 1—0,5%. После одной ректификации получается М с содержанием цинеола 85% и константами: n_D^{15} 1,528, d_{15} 0,915, α_D +0,5°. Е. Ш.

66452. Эфирные масла французских колоний. Часть II. Трабо (Essential oils of the french colonies. Part II. Trabaud L.), Internat. Parfumer, 1953, **3**, № 9, 10—16 (франц.)

Приведены физ.-хим. показатели и состав эфирных масел Марокко: нероли, герани из района Meknes, герани из района Aïn Djernidja, перечной мяты, масел *Cedrus atlantica*, *Mimosa mollisima*, *Ormenis multicraulis*, *Ruta Montana*, *Ruta chalapensis*, *Callistris articulata*, *Thymus pallidus*, *Orris germanica*, мирты, майорана и болотной мяты и экстракта из дубового мха. Е. С.

66453. Пути повышения выходов розового эфирного масла. Горяинов М. Н., Бюл. науч.-техн. информ. Всес. н.-и. ин-та маслич. и эфиромаслич. культур, 1956, № 1, 28—30

Эфирное розовое масло, находящееся в связанном состоянии, выделяется после предварительной ферментации лепестков розы при их первоначальной влажности, повышении т-ры $\leqslant 50°$ в течение 1 часа. Выход розового масла повышается на 80—100%. О. С.

66454. Капельный метод анализа мятного масла. Гурвич Н. Л., Краткий отчет о науч.-исслед. работе за 1954 г. Всес. н.-и. ин-та маслич. и эфиромаслич. культур. Краснодар, 1955, 149—152

Предложен простой метод капельного анализа мятного масла, основанный на осадочной хроматографии. Для проявления капель в УФ-свете использованы специально изготовленные алюмосиликатные пластинки. Метод позволяет определить качеств. состав масла и ориентировочно колич. соотношения его компонентов. Установлены два эталона: 1-й для масел, пригодных в косметике (фиолетово-синее свечение капли с узкой красной каймой) и 2-й для парфюмерии высших сортов (ярко-синее со светло-голубой или зеленой каймой). Л. Г.

66455. Хроматографическое определение углеводородов в масле розы. Иванов, Мареков, Павлова, Иванова (Dosage chromatographique des hydrocarbures dans l'essence de rose. Ivanoff D., Marécoff N., Pavlova St., Ivanova L.), Ind. parfum., 1956, **11**, № 3, 105—106 (франц.)

Описано хроматографич. определение углеводородов (стеароптенов) в масле розы на окиси алюминия с петр. эфиром (30—50°). Наилучшие результаты получены при применении 60-кратного кол-ва окиси алюминия по сравнению с исследуемым образцом масла. Образец масла ~2 *г* взвешивают с точностью 0,01 *мг*, растворяют в 10 *мл* петр. эфира и переносят на колонку (h = 40 *см*, d = 2 *см*). Вымывают петр. эфиром; после отбора первой фракции (~30 *мл*), отбирают остальные по 20 *мл*. Р-ритель удаляют при 60° до получения постоянного веса. Результаты двух параллельных опытов отличаются на ~0,5%. Потери углеводородов составляют 1,5%, считая на общее содержание углеводородов, или <0,3%, считая на масло. Результаты определений углеводородов близки к данным, полученным при определении стеароптенов обычным методом. Т. Р.

66456. **О новых восстановителях. Девейн** (Über neue Reduktionsmittel. Dewein H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 22, 641—642 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описано применение новых восстановителей (литий-алюминий-гидрида и натрий-бор-гидрида) в области органич. синтеза. Эти восстановители могут быть использованы в парфюмерной пром-сти. Галлий-алюминий-гидрид пока не нашел себе применения. Е. Ш.

66457. **Пряности и эфирные масла как консерванты. Бойл** (Spices and essential oils as preservatives. Boyle W.), Pharmac. J., 1955, **174**, № 4777, 411—412 (англ.)

Краткий обзор работ, посвященных изучению бактерицидных и фунгицидных свойств пряностей и эфирных масел и механизма их консервирующего действия. Библ. 25 назв. А. Т.

66458. **Непостоянство вкусового ощущения. Джейкобс** (Variability in taste response. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, **66**, № 5, 48, 50 (англ.)

На основании литературных данных сделан вывод, что различные определения вкуса тех или иных в-в объясняются индивидуальностью вкусовых ощущений. Е. Ш.

66459. **Влияние глицерина на отдушки. Стетсон** (How glycerine enhances flavors. Stetson Robert), Amer. Perfumer and Arom, 1956, **67**, № 1, 58, 60, 62 (англ.)

Рассмотрены свойства глицерина и применение его как р-рителя и связывающего в-ва в ванильных экстрактах, природных и искусств. отдушках, эмульсиях и пастах. Приведены рецептуры. Г. М.

66460. **Карбопол 934 в косметике и фармацевтии. Нобл** (Carbopol 934 in cosmetics and pharmaceuticals. Nobles W. Lewis), Drug and Cosm. Ind., 1955, **77**, № 2, 178—179, 280—281 (англ.)

Описана возможность применения карбопола 934 (К) в фармации и косметике в качестве суспендирующего агента и основы в кремах и мазях. К инертен с точки зрения острой токсичности и дерматологии; не обладает сенсибилизирующими и раздражающими свойствами. Перед употреблением К нейтрализуется в водн. среде до необходимого значения pH. В кремовых основах К устойчив к широким значениям pH и не вызывает раздражений. Приводятся рецептуры косметич. кремов, содержащих К (смягчающий, защитный кремы, крем для массажа, лосьон для рук и др.), которые могут служить руководством при составлении новых рецептур. Т. В.

66461. **Каротиноиды в косметике. Герхард** (Carotinoide in der Kosmetik. Gerhard H.), Parfüm. und Kosmetik, 1956, **37**, № 2, 66—67 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены итоги работ по исследованию каротиноидов и указано на их огромное современное значение. Положительное влияние этой группы красящих в-в на кожу автор объясняет способностью кожи окисляться кислородом воздуха под действием каротиноидов. Е. Ш.

66462. **«Жидкие лимоны» для косметических целей. Бенк** («Flüssige Zitronen» für kosmetische Zwecke. Benk E.), Seifen-Ole-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 5, 110—111 (нем.)

Приводятся сравнительные данные по составу натурального лимонного сока и применяемой в косметике жидкости под названием «жидкие лимоны» (ЖЛ). Отмечается, что состав ЖЛ отличается от состава сока по содержанию лимонной к-ты приблизительно в 4 раза, фосфатов в 2 раза, в ЖЛ отсутствуют белки. ЖЛ при хранении через 9 месяцев меняет цвет, повидимому вследствие растворения полиэтиленового материала тары в ЖЛ. Е. Ш.

66463. **Силиконы в косметике и их применение в кремах. Корниу** (Les silicones en cosmétologie. Leur utilisation dans les crèmes. Corniou Pierre), Inds. parfum., 1955, **10**, № 11, 447, 449—451 (франц.)

Обзор свойств и применение кремнийорганич. соединений (силиконы) в косметике (кремах, пудре, губных помадах, зубной пасте, бриллиантине) и в медицине. Особенно рекомендуется применение кремов, содержащих силиконы, при дерматите, а также для предохранения кожи при соприкосновении с раздражающими веществами. Е. С.

66464. **Ланолин в косметике и фармации. Лоуэр, Кресси** (Lanolin in cosmetics and pharmacy. Lower E. S., Cressey S. C.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, **47**, № 3, 100—101 (англ.)

Обзор различных сортов ланолина, его свойств и применения в косметике и в фармацевтич. препаратах. Е. С.

66465. **Производные шерстяного жира. Лоуэр** (Keeping up-to-date on woolfat derivatives. Lower Edgar S.), Soap. Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 10, 1128—1130; № 11, 1260—1263 (англ.)

Обзор применяемых в настоящее время в косметике продуктов, полученных из шерстяного жира: спирты шерстяного жира и ланолин высшего качества, жидкий ланолин, белый ланолин (гидрированный), водорастворимый ланолин (продукты конденсации спиртов шерстяного жира с холестерином, ланостерином и спиртами с прямой цепью), спирты шерстяного жира в водорастворимой форме, чистый холестерин и полуочищенный. Дана краткая характеристика перечисленных продуктов и их применение. Приведен ряд рецептур косметич. препаратов, в состав которых входят эти продукты. Е. С.

66466. **Токсическое и раздражающее действие на кожу косметических препаратов и косметических основ. Льюбау** (Skin ioxicity and sensitivity of and cosmetic cosmetics bases. LuboweM. D.), Drug. and Allied Inds, 1955, **41**, № 3, 6—9 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 15232

66467. **Кремы, содержащие гормоны и витамины. Уэллс** (Hormone and vitamin creams. Well F. V.) Amer. Perfum. and Essent. Oil. Rev., 1953, **61**, № 1, 19, 21—24; № 2, 117—121 (англ.)

Обзор (составные части, влияние кремов, содержащих гормоны, растворимость гормонов, рецептуры, действие витаминов в косметич. кремах). Н. Л.

66468. **Витаминизированный крем. Уэллс** (Vitamin cream. Wells F. V.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1953, **61**, № 4, 284 (англ.)

При лечении кожных трещин, язв, миозита, дерматозов, включающих поражение коллагеновых тканей и др., применяют мази и кремы, содержащие 1000, 100 000, 150 000 м. е. витамина A (его пальмитат или гликолевый эфир), витамины D и E и рыбий жир. Добавление диэтилстильбестрола и природных гормонов не снижает активности витамина A, способствующего уплотнению эпидермиса, снижению содержания кератина и степени образования кератоз. Витамины A и D масел консервируются маслом из ростков пшеницы, содержащим витамин E, которое также предохраняет растительное и минер. масла от прогоркания. С. К.

66469. **Применение радиоактивных изотопов в косметической химии — с дерматологической точки зрения. Уиттен** (Some uses and limitations of radioactive isotopes in cosmetic chemistry—from a dermatologist's point of view. Witten Victor H.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1955, **6**, № 5, 399—407 (англ.)

Указана целесообразность применения радиоактив-

ных изотопов в косметике. Приведены примеры их применения. И. В.

66470. **Тиоден—индикатор, пригодный для иодиметрического титрования тиогликолевой кислоты. Уокер, Фриман** (Thyoden, ein brauchbarer Indikator für die jodimetrische Titration von Thioglykoisäure. Walker G. T., Freeman F. M.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82,** № 8, 187 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описано применение тиодена (I) в качестве индикатора для иодиметрич. определения тиогликолевой к-ты (II) в препаратах для холодной завивки волос. Сравнительные данные титрования II в присутствии I или крахмала показывают, что I является лучшим индикатором, чем крахмал. Е. Ш.

66471 П. **Вещество, заменяющее линалоол. Вейссенборн** (Austauschstoff für Linalool. Weissenborn Albert) [VEB Farbenfabrik Wolfen.] Пат. ГДР 4560, 17.03.55

Патентуются в-ва с запахом линалоола: 2-окси-3-метил-4-фенилбутан (I) и 2-окси-3-метил-4-*n*-толилбутан (II). I получают восстановлением 2-оксо-3-метил-4-фенилбутена-3-(III), а II— восстановлением 2-окси-3-метил-4-*n*-толилбутена-3. III может быть получен конденсацией метилэтилкетона и бензальдегида в кислой среде. Указано применение I и II вместо линалоола для получения искусств. масел. Приведены рецептуры искусств. линалоевого, бергамотного и геранневого масел, в состав которых входит I. С. К.

66472 П. **Способ изготовления препарата для перманентной завивки волос. Мейс** (Förfarande för framställning av ett preparat för permanentondulering. Mace H. W.) [Ronk S. O. L. R. Hunter]. Швед. пат. 150504, 28.06.55

Хлорированный парафиновый углеводород, напр. хлорированный парафиновый воск, содержащий в молекуле $\geqslant$13 атомов С, смешивают с маслорастворимым эмульгатором (напр., сорбитанмоноолеатом) и водорастворимым эмульгатором (напр., полиоксиалкиленовым производным сорбитанмоноолеата), затем к полученной смеси прибавляют относительно большое кол-во NH_4-соли тиогликолевой к-ты. Б. Ф.

66473 П. **Лосьоны для завивки и восстановления волос. Хефель** (Reducing hair waving lotion. Haefele John W.) [The Procter & Gamble Co.]. Пат. США 2719813, 4.10.55

Лосьон для завивки волос, не вызывающий повреждений при продолжительном контакте, состоит из водн. р-ра смеси 1—15 вес. % водорастворимого не третичного меркаптана ф-лы HS—D—Q и от 0,10 : 1,0 до 1,5 : 1,0 (по отношению к меркаптосоединению) водорастворимого не третичного органич. дисульфида ф-лы Q′D′—SS—D″—Q″, где Q,Q′ и Q″— радикалы, содержащие окси- или низшие алкоксигруппы — OR (R — незамещ. алкильная группа из 1—3 атомов С), а D, D′ и D″— алкиленовые радикалы по крайней мере из 2 атомов С и кроме того содержащие 0—4 функциональных групп: —SH, —OH или низшие алкоксигруппы OR (R—незамещ. алкильная группа из 1—3 атомов С). pH р-ра 8,5—9,5 и р-р достаточно свободен от сульфитов и органич. тиосульфата. Г. М.

66474 П. **Производство губных помад и подобных продуктов. Рейниш, Даттон** (Manufacture of lipstiks and the like. Reinisch W. B., Dutton K. R.) [Dutton & Reinish Ltd]. Англ. пат. 719300, 1.12.54 [Paint, Oil and Clour J., 1955, **127,** № 2935, 151 (англ.)]

Патентуются улучшенные губные помады, содержащие жирные к-ты чайного масла в кол-ве 30—80% от парафиновой основы. Превращенные в алканоламиды к-ты растворяют эозин легче, чем касторовое масло. Для этой цели также пригодны оливковое масло и производные лауриновой к-ты. Дана теория красящих в-в и крашения. О. С.

См. также: Эфирные масла 65117.

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

66475. **Пятьдесят лет химии каучука и резиновой промышленности. Россем** (Vijftig jaar rubberchemie en rubberindustrie. Rossem A. van), Chem. weekbl., 1954, **50,** № 40, 675—686 (голл.; рез. англ.)

66476. **Место и задачи международной организации по исследованию натурального каучука. Герритсен** (Stellung und Aufgaben der internationalen Naturkautschuk-Forschung. Gerritsen J. C.), Kautschuk-Anwendungen, 1956, **6,** № 1, 2—4 (нем.)

Описываются история возникновения международной организации производителей НК, ее структура, задачи и значение. А. Л.

66477. **Покрытие металлов каучуком из латекса. Рамсдонк** (Das Auskleiden und Überziehen von Metallen mit Latex. Raamsdonk G. W. van), Kautschuk und Gummi, 1956, **9,** № 1, 10WT—14WT (нем.)

См. РЖХим, 1956, 52395.

66478. **Истирание бутилкаучука. Запп** (Abrasion of butyl rubber. Zapp R. L.), Rubber World, 1955, **133,** № 1, 59—68, 76 (англ.)

Истирание производилось на машине Ламбурна на вращающихся кольцевых образцах, при различных степенях проскальзывания абразивного диска, истирающего образцы. После истирания поверхность резин из GR-I — гладкая, а из GR-S — шероховатая. При проскальзывании ниже 20% потери резин из GR-I на истирание по сравнению со сталью тем меньше, чем меньше процент проскальзывания, а выше 20%—наоборот. Кольцевые образцы с 4 канавками по окружности лучше воспроизводят условия истирания при эксплуатации шин. Резины из GR-I с 40 и 60 вес. ч. канальной сажи на образцах с канавками и без канавок дают противоположные результаты. Увеличение нагрузки на образец при заданном проценте проскальзывания вызывает увеличение силы торможения и потерь на истирание. При повышении т-ры от —20 до 50° истирание резин из GR-I возрастает. Тепловая обработка смесей, снижая их динамич. модуль, снижает потери на истирание. Повышение содержания канальной сажи с 40 вес. ч. до 50 вес. ч. повышает прочность смеси, но в большей степени динамич. модуль. В результате возрастают потери на истирание, что согласуется, с опытами Шалламаха (J. Polym. Sci., 1952, **9,** 335). При снижении содержания S в вулканизате из GR-I с 2 ч. на 1 ч. истирание уменьшается. Введение пластификатора в смесь с канальной сажей не изменяет истирания, в смесь с печной сажей — значительно уменьшает. Потери на истирание, определяемые на машине Ламбурна, удовлетворительно коррелируются с дорожными испытаниями. А. Л.

66479. **Маслостойкий синтетический каучук и опытное изготовление изделий из него. Лин Дин-чжун, Гу Тин-хэ** （耐油合成橡膠及其製品的試製. 凌鼎鐘, 顧廷和）, 化學世界, Хуасюэ щицзе, 1955, № 4, 153—154 (кит.)

Получение и применение полисульфидного каучука. Д. С.

66480. **Каучуки на основе изоцианатов. Маутон** (Rubbers op isocyanaat basis. Mouton E. J.,) Plastica, 1955, **8,** № 9, 458—461 (голл.)

Обзор. Д. С.

XUM

66481. Эластичные и теплостойкие резиновые смеси. **Вильямс** (Elastische und wärmebeständige Kautschuk-Mischungen. Williams Ira), Kautschuk und Gummi, 1956, **9,** № 1, WT15—WT17 (нем.)

Оценка теплообразования в шинных резинах из НК с различными наполнителями производилась на флексометре Ст. Джо (Havenhill и др. Ind. Engng Chem. anal. Ed., 1935, **7,** 60) на цилиндрич. образцах высотой и диам. 3,81 *см.* Т-ра в образцах зависит от условий испытания. В образцах из НК с 24 ч. печной сажи FEF она увеличивается от 42,7° до 75,1° при изменении амплитуды горизонтального смещения от 3,3 до 4,8 *мм* при статич. нагрузке 183 *кг* и от 52,3° до 84° при статич. нагрузке 226 *кг.* Повышение содержания печной сажи SRF с 25 ч. до 40 ч. повышает теплопроводность, модуль 300%, т-ру. Сопротивление разрыву, раздиру и упругий отскок проходят через максимум при 30% сажи. Сжатие уменьшается. Приведены изменения этих показателей в зависимости от типа печной сажи и при замене сажи на ZnO в смесях из НК. А. Л.

66482. Характеристики резин, применяемых в технике. Получение и контроль свойств. Основные национальные и международные нормы. **Меликкья** (Caratteristiche della gomma negli impieghi tecnici. Come ottenerle e come controllarle. Melicchia Andrea), Riv. ingegneria, 1955, **5,** № 8, 917—926 (итал.)

66483. Дилатометрическое изучение процессов набухания акрилнитрильных каучуков и поливинилбутираля. **Роот Л. А., Гликман С. А.,** Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 558—560

Изменение суммарного объема системы может дать косвенное суждение об энергетич. эффектах набухания, растворения и взаимодействия при изменении состава р-рителя. Методику см. 1) ЖОХ, 1951, **21,** 58 и 2) Труды Всесоюзной конференции по колл. химии, изд. АН УССР, 1952, 89. Изучалось набухание СКН-26 и СКН-40 и набухание и растворение поливинилбутираля. Уменьшение объема системы СКН— бзл., т. е. адсорбция бзл. на бутадиеновых группах имеет место при частичном разрушении их взаимных связей после вальцевания или набухания в метаноле, сольватирующем нитрильные группы. Сольватацией и адсорбцией объясняются отрицательные объемные эффекты при растворении поливинилбутираля в бензиловом спирте и набухании его в бзл. с водой. В. Ш.

66484. Изучение выцветания. 1. **Ямато, Сасада, Исаяма** (Blooming に關する研究. 第1報. 大和達實, 笹田照夫, 諫山一雄), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber. Ind., 1955, 28, № 4, 216—223, 259 (япон.; рез. англ.)

Исследовались причины выцветания S на поверхности резиновой смеси и способы его уменьшения. Главными причинами выцветания S, находящейся в пересыщ. состоянии в резиновой смеси, являются: механич. повреждение поверхности и следы на ней активных в-в (напр., после прикосновения рукой). Эти следы являются ядрами кристаллизации S. На выцветание влияет т-ра пластикации резиновой смеси (чем ниже т-ра, тем меньше ее влияние). Воздух и содержащаяся в нем влага ускоряют выцветание. Покрытие поверхности смеси целофаном уменьшает выцветание. Применение аморфной S, содержащей 40—70% растворимой в каучуке S, позволяет ослабить или до известной степени исключить выцветание. Sμ выцветает меньше обычной S. Введение галоидов в расплавленную S способствует увеличению содержания Sμ. Применение S, смешанной с высокомолекулярными в-вами (поливиниловым спиртом, циклокаучуком, крахмалом и др.) задерживает выцветание. Ц.-Ч.-Д.

66485. Изучение строения вулканизованного каучука. **Камбара, Окита** (加硫ゴムの構造に關する研究. 神原周, 大北熊一), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber. Ind. Japan., 1954, **27,** № 7, 448 (япон.)

В вулканизатах находятся тиокетоны, при соединении между собой они образуют тиоэфирные «мостики». При окислении или при взаимодействии с Cu, Hg, NH_3 и Na_2SO_3, потеряв S, они переходят в кетоны. В вулканизатах не существует меркаптановых радикалов. Ц.-Ч.-Д.

66486. Применение измерения диэлектрических потерь к исследованию старения ненаполненных вулканизатов. **Анри-Робер** (Essai d'application de la mesure des pertes diélectriques à l'étude du vieillissement de mélange pure gomme. Henri-Robert P.), Rev. gén. caoutchouc, 1954, **31,** № 9, 724—727, 730 (франц.; рез. англ.)

Вулканизаты из НК с дифенилгуанидином (I), тиурамом (II) и каптаксом (III), не содержащие противостарителя, подвергались окислению в приборе Дюфресса и старению по Гиру. Измерялась зависимость диэлектрич. потерь, tg δ, от т-ры (—100 — +80°) при частоте 120 *кгц.* Максимум tg δ (tg δ_m) характеризует степень полярности (конц-ию и величину электрич. момента диполей), т-ра максимума — внутреннее трение, ширина области дисперсии — характер распределения времен релаксации диполей или число различных дипольных молекулярных структур. Вулканизат с II имеет наибольший tg δ_m, с I наименьший и с III — промежуточный. При окислении по Дюфрессу tg δ_m непрерывно возрастает в случае I и II, в случае III рост прекращается после поглощения 0,3% O_2. При старении по Гиру tg δ_m интенсивнее всего растет в резине с II, менее заметно с I и практически не изменяется с III. Т-ра максимума потерь увеличивается за 30 дней старения на 15—25°; ширина максимума также возрастает одинаково для всех вулканизатов. Возрастание tgδ_m при старении объясняется внутримолекулярным присоединением O_2 (межмолекулярное присоединение O_2 и S, происходящее, вероятно, в начале старения, не вызывает увеличения полярности). Прекращение возрастания tg δ_m в случае III обусловлено образованием молекулярных группировок с уменьшающейся полярностью. Смещение т-ры максимума потерь и расширение области дисперсии указывают на возрастание внутреннего трения в смеси и появление большого числа различных функциональных групп (альдегидов, кетонов, карбоксилов и т. д.). Е. В.

66487. Автоматизация в производстве. **Босомуэрт** (Automation in fabrication. Bosomworth G. P.), Rubber Age, 1955, **78,** № 3, 396—397 (англ.)

Особенности и задачи автоматизации в резиновой и шинной пром-сти (каландрование, произ-во бескамерных шин и др.). В. Ш.

66488. Определение содержания углеводородов НК в вулканизатах СКБ+НК. **Дроздовский В. Ф., Вишневская Л. М.,** Легкая пром-сть, 1956, № 2, 34—36

Проверена возможность применения метода ASTM, Standards, part III B., Designation, D. 297—43 T, 939, 1946. СКБ окисляется значительно медленнее НК. Упрощена и ускорена методика определения. В. Ш.

66489 К. Составление резиновых смесей. **Франта** (Skladba kaučukových směsí. Franta Ivan, Praha, SNTL, 1955, 77 s., il., 4,48 Kčs) (чеш.)

66490 П. Способ консервирования латекса. **Тенбрук** (Procédé de conservation du latex. Ten-

XUM

broeck Walter T. L., Jr) [Wingfoot Corp.]. Франц. пат. 1095993, 8.06.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 1, 108 (франц.)]

Для повышения механич. устойчивости натурального латекса и для стабилизации его щел. числа без введения вредных кол-в металлич. ионов, к нему прибавляют формальдегид в присутствии сильного основания (натронной или калийной щелочи) в кол-ве, достаточном для поддержания pH>7. Затем удаляют загрязнения и прибавляют аммиак. М. Л.

66491 П. Получение изделий из каучукоподобных веществ. Брасс, Эккерт (Manufacture of articles of rubber-like materials. Brass Philip D., Eckert Charles F.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2713040, 12.07.55

Полимеризацией в эмульсии при 4—13° получают каучуковый латекс из 70—80 ч. бутадиена и соответственно 30—20 ч. стирола. Отдельно получают поливинилхлоридный латекс со средним диаметром частиц (расчет по величине их поверхности) 100—2000 А. Оба латекса смешивают из расчета 5—35 ч. полихлорвинила на 100 ч. сухого в-ва каучукового латекса. Требуемые изделия получают из указанной смеси. М. Л.

66492 П. Способ обработки натурального латекса и получаемые продукты (Procéde de traitment des latex de caoutchouc naturel et produits obtenus par ce procédé) [Revertex Ltd]. Франц. пат. 1101996, 12.10.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 1, 108 (франц.)]

Натуральный латекс вулканизуют органич. перекисью (перекись *трет*-бутила) при повышенном давлении нагреванием при ~170° в герметич. автоклаве. Пленки очень хорошо противостоят тепловому старению и более прозрачны, чем вулканизаты с S. М. Л.

66493 П. Способ введения наполнителей во вспененный натуральный или искусственный латекс. Д'Озак де ла Мартини (Procédé d'introduction de charges dans une masse de latex naturel ou artificiel. D'Auzac de la Martinie). Франц. пат. 1103097, 28.10.55 [Rev. gén. caoutchuc, 1956, **33**, № 1, 109 (франц.)]

Перед вспениванием в латекс вводят некоторое кол-во жирных к-т, экстрагированных из пробки; потом вводят наполнитель в виде пасты с теми же к-тами. Наполнитель может быть обычным минеральным, служащим для удешевления губки, или придающим спец. магнитные свойства, огнестойкость или замедляющим нейтроны. М. Л.

66494 П. Аппарат для вулканизации вспененного каучукового латекса. Граннис (Apparatus for vulcanizing frothed latex rubber. Grannis William C.) [Dominion Rubber Co. Ltd]. Канад. пат. 515210, 2.08.55

В вулканизационной форме для изготовления из вспененного латекса ячеистых подушек с полой сердцевиной имеется большая полость, в которой в определенном положении друг к другу и к боковым стенкам формы расположено большое кол-во сердечников, занимающих не более половины ее объема. Некоторые из сердечников являются каналами для впуска пара в полость в определенных точках. У таких сердечников имеются относительно большие отверстия и приспособления для предотвращения проникновения внутрь отверстий текучей пены. Эти приспособления состоят из скользящих колпачков, обычно закрывающих отверстия и открывающих их под давлением пара. М. Л.

66495 П. Способ вулканизации губчатой резины. Лавелл (Method of vulcanizing sponge rubber. Lovell Dale E.) [International Latex Processes, Ltd]. Канад. пат. 515242, 2.08.55

Для вулканизации вспененного каучукового латекса внутрь сформованной пены через ряд точек пропускают пар, который быстро проходит через поры по всей массе и быстро и равномерно нагревает и вулканизует ее. Продолжительность обработки ≤10 мин. Пену можно поместить в закрывающуюся форму с сердечниками с отверстиями, через которые пропускают пар. М. Л.

66496 П. Процесс производства эластического волокнистого продукта для обивки и набивки мебели. Рей-Амадьос (Procédé pour l'obtention d'un produit fibreux élastique pour la fabrication de capitonnages et rembourrages. Rey Amadios F.). Франц. пат. 1092627, 25.04.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 12, 1167 (франц.)]

Растительные или животные волокна разрыхляют на кард-машине и расстилают на бесконечном полотне; затем волокна увлажняют непрерывно латексной пеной и сушат током горячего воздуха. Полученный продукт пропитывают латексом с одной или с обеих сторон, сушат и вулканизуют током горячего воздуха. М. Л.

66497 П. Усовершенствование химически модифицированных эластомеров. Снайдер, Пакстон (Perfectionnements relatifs aux élastomères modifiés chimiquement. Snyder Robert H., Paxton Homer W.) [United States Rubber Co.]. Франц. пат. 1095954, 8.06.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 1, 109—110 (франц.)]

Эластомеры, получаемые сополимеризацией диена (с сопряженными двойными связями) с моноолефином с непредельностью, аналогичной таковой НК, напр., GR-S и GR-A, модифицируют малеиновым ангидридом. Получают продукт, аналогичный исходному по пластичности, отсутствию поперечных связей и растворимости в обычных р-рителях каучука. Сухой эластомер смешивают с малеиновым ангидридом и небольшим кол-вом одного или нескольких ингибиторов полимеризации радикального типа (бо́льшая часть которых является противоокислителями для НК). Смесь нагревают при т-ре выше 150°, предпочтительно в закрытом смесителе, почти в отсутствие O_2. Получаемые продукты каучукоподобны, их можно вулканизовать металлич. соединениями с наполнителями или без них. Их можно применять в виде р-ра как защитные покрытия и лаки. Они сохраняют свои свойства при длительном хранении при нормальной т-ре. М. Л.

66498 П. Способ упаковки в контейнер деформирующегося эластичного материала. Севенпайфер (Procédé pour mettre en boite une matiére déformable élastique pour son application. Sevenpifer Ross) [Polymer Corp. Ltd]. Франц. пат. 1103123, 31.10.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 1, 109 (франц.)]

Для упаковки НК или СК в контейнер из листового железа помещают кол-во каучука в объеме, почти равном или несколько меньшем емкости контейнера, так, что каучук выступает из отверстия. Затем нажимают на крышку контейнера и вдавливают торчащий из отверстия каучук так, что крышка ложится на край отверстия, после чего ее края оправляют вокруг отверстия контейнера. Описывается применяемая аппаратура и приведен пример упаковки в цилиндрич. контейнер листа СК, свернутого в рулон. М. Л.

66499 П. Способ получения синтетического каучука. Ротлисбергер, Юрейнек (Procedure for manufacture of synthetic rubber. Rothlisberger Alvin C., Uraneck Carl A.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2720510, 11.10.55

В водно-эмульсионную полимеризационную систему, состоящую из диена с сопряженными двойными связями, воды, регулятора — меркаптана, эмульгатора — мыла щел. металла и жирной к-ты, активатора и окислителя, в зону полимеризации вводят сначала воду,

меркаптан, мономер и жирную к-ту в стехиометрич. отношениях к мылу. Получающуюся смесь размешивают так, что жирная к-та и меркаптан полностью растворяются в мономере; затем в смесь с жирной к-той при нагревании и перемешивании вводят гидроокись щел. металла в кол-ве, необходимом для р-ции с жирной к-той и для достижения pH смеси, содержащей мыло 9—12. В образующуюся при этом эмульсию вводят активатор и окислитель. М. Л.

66500 П. Вулканизованные хлорсульфированные полимеры. Мак-Алеви (Vulcanized chlorosulfonated polymers. McAlevy Ambrose) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2723257, 8.11.55

В хлорсульфированном твердом полиэтилене (исходный материал содержит 20—45% Cl и 0,4—3% S в виде сульфонилхлоридных групп) создают поперечные связи между молекулами с помощью сульфоамидогрупп, образуемых сульфонилхлоридными группами и ароматич. первичным диамином с ф-лой $NH_2 \cdot R \cdot NH_2$, где R—2-валентный ароматич. углеводородный радикал с 1—2 бензольными кольцами, в котором свободные валентности находятся у различных атомов C или моно- и диалкоксизамещ. радикалы того же класса. М. Л.

66501 П. Пластификатор для каучука. Вила (Plastifiant pour coutchouc. Vila A.). Франц. пат. 1090644, 1.04.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 1, 110 (франц.)]

Сырой деготь из лиственных деревьев, полученный сухой перегонкой древесины при низкой т-ре, медленно нагревают при 120° под пониженным давлением (несколько *см* Hg), удаляют воду, уксусную к-ту, ее гомологи и в-ва, летучие при 150° при нормальном давлении. Остаточный деготь вводят в НК, как обычный пластификатор. М. Л.

66502 П. Способ и аппарат для приготовления резиновых смесей. Сталинский (Procédé et appareil pour la préparation de mélanges de caoutchouc. Stalinsky E.). Франц. пат. 1090982, 6.05.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 12, 1167—1168 (франц.)]

Для ускорения введения наполнителей в резиновые смеси на вальцах с различной скоростью валков, смесь обрабатывают на более быстро вращающемся валке. Разность линейных скоростей должна быть ⩾5 *м/мин*. Способ осуществим на обычных вальцах, если можно изменить скорость валков или можно работать на заднем валке. М. Л.

66503 П. Смеси каучука с наполнителем и силиконом и их изготовление. Фринер (Rubber-filler-silicone compounds and their manufacture. Phreaner Ellis H.) [H. Calvin White]. Пат. США 2720495, 11.10.55

В вулканизованном НК, бутадиенстирольном, бутадиенакрилнитрильном, хлоропренизопреновом, хлоропренакрилнитрильном сополимере или полихлоропрене равномерно распределяют $>{}^1/_2$ вес. ч. (на 100 вес. ч. вулканизованного каучука) полностью полимеризованного, термически стойкого жидкого полисилоксана, двузамещ. алкильными или арильными группами. Смесь содержит также наполнитель с силикатным радикалом, соединенным с силоксановым полимером. М. Л.

66504 П. Способ приготовления фактиса. Керн (Verfahren zur Herstellung von Faktis. Kern Rudolf) [Rhein-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 925316, 17.03.55

Для получения фактиса, придающего резинам стойкость не только к алифатич. р-рителям, но и к ароматич., следует исходить из ненасыщ. жирных оксикислот или их сложных эфиров, OH-группы которых образуют простые или сложные эфиры с гидрофильными соединениями. Простой эфир получают с одним или несколькими молями окиси этилена. Сложные эфиры получают с серной, фосфорной, молочной, гликолевой, оксимасляной, адипиновой и другими к-тами. Если гидрофильное соединение остается кислым после этерификации, то перед обработкой S необходимо его нейтрализовать. Для получения фактиса более всего подходят рициновая к-та, жирные к-ты касторового масла, линолевая и линоленовая к-ты, продутая ворвань, таутомеризованная или гидрированная у кето-группы ликановая к-та и др. Фактисы, содержащие гидрофильные группы, целесообразно применять в сочетании со светлыми активными наполнителями. В сажевых смесях также повышается сопротивление разрыву. Пример: 96%-ную Na-соль сложного эфира касторовой и серной к-ты обезвоживают нагреванием при 100—120°. 100 ч. обезвоженного продукта при 140—150° обрабатывают при перемешивании 20 ч. S. Полученное в-во 12 час. нагревают при 130—140°. М. Л.

66505 П. Смазка для форм. Петер, Фроманди (Formeneinstreichmittel. Peter Julius, Fromandi Guido) [Farbenfabriken Bayer A. G.]. Пат. ФРГ 922490, 17.01.55

Для улучшения свойств силиконовой смазки для форм силиконовое масло смешивают с продуктом обменного разложения гидроксилированного или галоидированного производного этансульфокислоты, этионовой к-ты или карбилсульфоната с высшими жирными к-тами, их производными или солями. Смесь может содержать различные кол-ва составных частей, напр. 2—3 вес. ч. диметилсиликонового масла и 1 ч. Na соли продукта обменного разложения хлорида олеиновой к-ты с β-оксиэтансульфокислотой. Водн. эмульсия этой смеси при 20%-ной конц-ии образует свободно текучую пасту, которую можно разбавить до 0,5—1%. М. Л.

66506 П. Противоокислители (Antioxidants) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 162771, 26.05.55

В НК или СК вводят на любой стадии обработки до вулканизации нормальную и основную Al- Ba,- Ca-, Mg-, Sr- или Zn-соли *α,α-бис*-(2-окси-3,5-диалкилфенил)-алканов. Способ применим как к каучукам, так и к вулканизатам. М. Л.

66507 П. Способ крепления резиновых изделий к гладким жестким деталям. Фойгт (Verfahren zur Befestigung von Kautschukkörpern auf glatten starren Teilen. Voigt Clemens A.). Пат. ФРГ 930120, 11.07.55

На поверхность металла, дерева или стекла наносят промежуточный слой, не содержащий каучука, из неотвержденной искусств. смолы, преимущественно фенолальдегидной. В прессформе на него наносят порошок из старой резины, предпочтительно с текстилем, и спрессовывают под давлением и при нагревании (130—160°). М. Л.

66508 П. Смесь для стиральной резины. Берроуз (урожд. Меркминг) (Compositions pour gomme à effacer. Burrows, née Merkling N.) Франц. пат. 1101037, 27.09.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 1, 111 (франц.)]

Резина с малым износом при стирании состоит из НК, предпочтительно смокед-шитса, полиизобутилена с мол. весом ⩽40 000, абразива — карбида кремния с размером частиц 30—150 μ и обычных ингредиентов резиновых смесей. М. Л.

См. также: Бутадиенстирольный латекс 66743. Полибутадиен, теплоемкость 64432. Каучук: хлорирование 66695; применение 66047. Наполнители 65148 Техника безопасн. 67452. История 64074.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

66509. **Высокополимеры. Часть 1. Свойства молекул и свойства материалов.** Л е й к с (Die hochpolymeren Werkstoffe. 1. Teil: Moleküleigenschaften und Werkstoffeigenschaften. L e u c h s O t t m a r), Kunststoffe, 1955, **45**, № 8, 323—334 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассматривается зависимость между свойствами высокополимерных в-в и особенностями строения составляющих их молекул. Дается определение понятия «высокополимерные в-ва» и проводится их деление на природные, искусств. и синтетич. Подробно рассмотрено понятие термопластичности и термоэластичности. Рассматривается также влияние на свойства материалов межмолекулярных сил и совместное действие этих сил и формы молекул на пластичность, эластичность, теплостойкость, маслостойкость, морозостойкость и электроизолирующие свойства высокополимеров. С. Ш.

66510. **Новые перспективы применения пластических масс.**—(New designs made possible by plastics—the materials of art and science.—), Prod. Engng, 1955, **26**, № 1, 146—155 (англ.)

Обзор областей применения пластич. масс, некоторых новых материалов и методов обработки, появившихся в последнее время, в частности облучение пластиков частицами с высокой энергией. Е. Х.

66511. **Эмульсии виниловых смол и мономеры.** У о р с о н (Vinyl resin emulsions and their monomers. W a r s o n H.), Chem. Age, 1956, **74**, № 1905, 157—164 (англ.)

Обзор методов получения винилацетата, стирола, эфиров метакриловой к-ты, виниловых эфиров жирных к-т, винилпиридина, винилфосфатов и др. Описаны различные способы полимеризации винильных мономеров и особое внимание уделено эмульсионному методу полимеризации и применению в пром-сти эмульсионных полимеров. Библ. 44 назв. С. К.

66512. **Обозначение синтетических смол, содержащих свободные этиленоксидные группы.** Ш р а д е (Die Bezeichnung von Kunstharzen, die freie Äthylenoxydgruppen enthalten. S c h r a d e J.), Chimia, 1955, **9**, № 7, 161—162 (нем.)

Этиленоксидное кольцо >C—C—O в хим. отношении представляет собой внутренний простой эфир. Конгресс комиссии по реформе номенклатуры в органич. химии Международного химического союза в Льеже принял определение для внутренних простых эфиров, заключающееся в том, что атом O, связанный с двумя различными атомами C продолжающейся углеродной цепи, обозначается префиксом «эпокси». Поэтому смолы, содержащие такие группы, следует называть эпоксидными или этиленоксидными смолами, а неэтоксисмолами, так как последнее название предполагает наличие в смоле этоксигрупп OC_2H_5. С. Ш.

66513. **Облученные органические материалы.** Д ж о н с (Irradiated organic materials. J o n e s S. T.) Canad. Plastics, 1955, April, 32—39,68,70 (англ.)

Рассматривается природа ядерного излучения, абсорбция излучения органич. в-вами и его влияние на физ. и хим. свойства облучаемых материалов. В частности, рассматривается влияние облучения на изменение цвета пластиков и степени их кристалличности, электрич. сопротивление, диэлектрич. потери, электрич. прочность, а также влияние облучения на процессы, приводящие к изменению размеров и структуры молекул (образование поперечных связей, деструкция). Отдельно рассмотрено влияние факторов, сопутствующих облучению (т-ра, наличие кислорода, воды). Из практических применений облучения органич. в-в отмечаются стерилизация пищи и медикаментов, проведение процессов полимеризации (в том числе образование поперечных связей у полиэтилена, получение пенопластов), облучение древесины перед ее осахариванием и т. д. Под действием облучения у полиэтилена, полипропилена, полиакриловой к-ты, полиметилакрилата, поливинилалкиловых эфиров, поливинилметилкетона, полиакриламида, НК, неопрена, полидиметилсилоксанов и сополимера стирола с акрилонитрилом образуются поперечные связи. Полиизобутилен, поли-α-метилстирол, полиметакриловая к-та, полиметилметакрилат, полиметакриламид, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, полихлортрифторэтилен и целлюлоза разрушаются под действием облучения. С. Ш.

66514. **Экспериментальные исследования устойчивости окраски быстроотверждающихся пластмасс.** Ф и ш е р, Ш т е г е м а н, В и л ь д х а г е н (Experimentelle Untersuchungen über die Farbbeständigkeit schnellhärtender Kunststoffe. F i s c h e r C.-H., S t e g e m a n n H., W i l d h a g e n E.), Dtsch. Zahnärztl. Z., 1954, **9**, № 18, 1073—1083 (нем.)

Приведены данные по исследованию устойчивости окраски применяемых в зубопротезной технике быстроотверждающихся пластмасс под действием УФ-облучения. И. Р.

66515. **Применение микрорентгеновской установки при исследовании пластических масс.** У р б а н ц о в а (Použití mikroroentgenu při výzkumu plastických hmot. U r b a n c o v á L u d m i l a), Chem. průmysl, 1955, **5**, № 12, 516—519 (чеш.)

Приведен обзор структурных исследований пластмасс, которые можно выполнить с помощью рентгеновской аппаратуры, в частности модели «Микромета», выпускаемой хиранским з-дом (Чехословакия). Л. П.

66516. **Цветные реакции и простые химические реакции для идентификации виниловых полимеров.** В и н т е р ш е й д т (Farbreaktionen und einfache chemische Reaktionen zur Erkennung von Vinylpolymerisaten. W i n t e r s c h e i d t H o r s t), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 9, 239—240 (нем.)

Описаны цветные р-ции, наблюдаемые при нагревании виниловых полимеров с моно- и дихлоруксусной к-тами, а также некоторые качественные р-ции на поливиниловый спирт, сложные и простые виниловые эфиры, поливинилпирролидон и винильные сополимеры. Приведены данные по растворимости виниловых полимеров и схематически изложены методы их идентификации с помощью простых хим. реакций. И. Р.

66517. **Методы испытаний механических свойств пластмасс.** К о с и м а (プラスチックスの試驗法. 主として機械的方法について. 小島寅雄), マシナリー, Масинари, Machinery (Tokyo), 1955, **18**, № 4, 338—342 (япон.)

Кратко описаны основные методы, используемые для определения предела прочности при удлинении, удельной ударной вязкости, твердости, теплостойкости и т-ры хрупкости пластмасс. В. И.

66518. **Измерение объемной усадки замазок из смол.** Б р а у н, Р е й н е к (Measuring volume shrinkage of resinous mortars. B r o w n L l o y d H., R e i n e c k E. A.), ASTM Bull., 1955, № 205, 67—68 (англ.)

Приведено описание метода определения объемной усадки замазок из термореактивных смол путем пикнометрич. (в керосине) определения уд. веса замазок в пластич. состоянии, после отверждения и после высушивания до постоянного веса (180°, вакуум 736 *мм*, 2—4 суток). Величина объемной усадки двух промышленных образцов замазок из термореактивных смол, определенная этим методом, оказалась равной 8,8 и 11,2%. Л. П.

66519. **Полимеризация этилена и других олефинов.** Ц и г л е р, Х о л ь ц к а м п, Б р е й л ь, М а р т и н (Polimerizzazione dell'etilene e di altre olefine. Z i e-

XUM

gler Karl, Holzkamp E., Breil H., Martin H.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 11, 881—882 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

В Италии начат выпуск в полузаводском масштабе «ротена»— линейного полиэтилена (I) с высоким содержанием кристаллич. фазы, получаемого полимеризацией этилена в присутствии этилалюминия при атмосферном давлении по методу Циглера. Получаемый по этому методу I имеет мол. в. от 20 000 до 3 000 000. Свойства I с мол. в. 100 000—300 000 близки к свойствам полиамидов и из него можно получать волокно; у I с более высоким мол. весом свойства (если не считать горючести) близки к тефлону. С тем же катализатором авторами осуществлена сополимеризация этилена с α-олефинами, а Натта с сотрудниками — полимеризация одних α-олефинов, с образованием двух новых типов полимеров, отличающихся между собой различной пространственной конфигурацией макромолекул. Авторы предполагают, что механизм полимеризации этилена по методу Циглера носит анионный характер. Л. П.

66520. **Образование трещин в нагруженном полиэтилене, работающем в химической среде. Коннорс** (Cracking of stressed polyethene due to chemical environment. Connors F. L.), Austral. Plastics, 1954, **10**, № 113, 23 (англ.)

Низкомолекулярный полиэтилен, находящийся под нагрузкой, растрескивается от воздействия полярных органич. жидкостей (спиртов, альдегидов, кетонов, к-т и эфиров). Действие этих же в-в на ненагруженный полиэтилен любого мол. веса не приводит к появлению трещин. Для предохранения полиэтилена от растрескивания рекомендуется пластифицировать его 10% полиизобутилена или делать слой футеровки толщиной ≥6 *мм*. С. П.

66521. **Литье полиэтилена под давлением.**—(Polyethylene. Injection molding.—), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A, 84, 86, 88 (англ.)

Приведены подробные данные, характеризующие температурные режимы при литье полиэтилена под давлением. Е. Х.

66522. **Переработка полиэтилена методом выдувания. Наруми** (ポリエチレンの吹込成型.鳴海和雄), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 10, 46—50 (япон.)

Описаны конструкции форм, используемых для выдувания полиэтиленовых бутылок, и способы получения изделий. В. И.

66523. **Полиэтиленовая пленка. Накагами** (ポリエチレンフイルム. 中神章), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan. Plastics, 1955, **6**, № 10, 21—24 (япон.)

Кратко описаны методы изготовления полиэтиленовых пленок. В. И.

66524. **Полиэтиленовые трубы. Сэнно** (ポリエチレ·ンパイプ.千野武司), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 10, 32—36 (япон.)

Описаны свойства полиэтилена, применяемого для изготовления труб, приведены стандартные размеры, характеристики и метод определения предела прочности на разрыв для труб из полиэтилена. В. И.

66525. **Футеровка из полиэтилена. Мацунага, Косуги** (ポリエチレンライニング. 松永安正, 小杉正治), ラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 10, 54—59 (япон.)

Описаны способы изготовления футеровки и нанесения защитных покрытий из полиэтилена на различную аппаратуру и приведены данные по устойчивости полиэтилена к действию различных органических и неорганических в-в. В. И.

66526. **Типы полистирола. Крабтри** (Grades of polystyrene. Crabtree) Trans. and J. Plast. Inst., 1955, **23**, № 51, 75—76 (англ.)

В Англии выпускается 5 типов полистирола: для обычных целей, теплостойкий с точкой размягчения 100—103°, полистирол с большим мол. весом, полистирол со средней и с высокой прочностью на удар. См. РЖХим, 1956, 48685. С. П.

66527. **Полистирол с высокой прочностью на удар. Уентуэрт** (Toughened polystyrenes. Wentworth V. H.), Brit. Plastics, 1955, **28**, № 12, 507, 508, 518 (англ.)

Краткий обзор методов получения и свойств полистирола (I), обладающего повышенной прочностью к удару. Рассмотрены свойства сополимера 70% стирола с 30% акрилонитрила, смесей I с сополимером 60% стирола и 40% изобутилена и новых образцов I с наполнителями. Образец I, известный в пром-сти под названием «Хайфлоу-55», имеет пониженную т-ру размягчения (80—85°), что облегчает изготовление формованных изделий. I, полученный в условиях, аналогичных получению полиэтилена при низком давлении, имеет т. размягч. 230°. С. К.

66528. **Тетрафторэтилен. Компрессионное и трансферное прессование.**— (Tetraflouroethylene. Compression and transfer molding. —), Mod. Plast, 1954, **32**, №1A, 55—58 (англ.)

Политетрафторэтилен выпускается в виде гранул размером 20—50 меш с объемным весом 500—570 *г/л* и дисперсии с размером частиц ~0,3 μ и содержанием твердых в-в 58—62 вес.%. Для прессования политетрафторэтилен вначале таблетируют по форме изделия при ~20° и уд. давл. 140—700 *кГ/см²* (чаще при 289—350 *кГ/см²*) и нагревают в печи или жидкостной ванне при 390° до появления пластичных свойств. Время нагревания таблетки составляет 2 часа на каждые 6,3 *мм* толщины. Об окончании процесса можно судить и по самому материалу, который в пластичном состоянии прозрачен. После спекания таблетка охлаждается или в свободном состоянии или под давлением. В случае необходимости получения точных размеров или сложной формы, таблетка подвергается холодной или горячей штамповке. Холодная штамповка производится при уд. давл. 140—420 *кГ/см²*, горячая — при 70—350 *кГ/см²* и 260—320°. Усадка после выемки из формы составляет ~ 2,5%. Приведены примеры прессования отдельных деталей. С. П.

66529. **Выдавливание политетрафторэтилена.**— (Tetrafluoroethylene extrusion—), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A, 126—127, 130, 132—133 (англ.)

Выдавливание политетрафторэтилена (I) может производиться на червячных или поршневых профилирующих прессах. При выдавливание I червяк или поршень пресса уплотняет холодный материал и продавливает его через мундштук с длинной обогреваемой формующей частью, где происходит спекание. При работе на червячных прессах I подвергается предварительному нагреву при 365° в течение 1 часа, что улучшает сыпучесть порошка. Т-ра мундштука составляет обычно 370—425°. Червяк имеет постоянный шаг и неизменную высоту профиля нарезки. Из профилирующих прессов более удобны вертикальные прессы, так как в них легче равномерно распределить поступающий в цилиндр I, особенно при изготовлении трубок. Приведена таблица, характеризующая размеры мундштуков для изготовления стержней и труб с наружным диам. 12,7—63,5 *мм* и основные параметры технологич. процесса. Приведены также схемы произ-ва тонкостенных трубок шприцеванием пасты из I в летучем разбавителе и проводов с изоляцией из I. Для изготовления последних порошок I опрессовывают вокруг провода на каландрах и покрытие (толщина 0,38—1,25 *мм*) спекают в печи при т-ре ≥325°. В связи с токсичностью паров, выделяющихся из I при т-ре ≥235°, установки должны быть оборудованы вентиляцией. Е. Х.

XUM

66530. Эластомеры на основе полифторакрилатов для температур выше 150°. Хамлин (Above 300° F — Fluoro-acrylic elastomers. Hamlin Horace C.), Prod. Engng, 1954, 25, №11, 161—163 (англ.)

Полифторакрилаты (I) сохраняют эластичность при т-ре от —23 до 204° (при пластификации фторсодержащими маслами морозостойкость I может быть доведена до —50°) и стойки при повышенных т-рах к действию гликолей, углеводородов, жидкого топлива и смазочных масел, включая синтетич. смазки, т. е. в таких условиях, действию которых Буна N противостоит неудовлетворительно. При т-ре ~20° композиции из I с печной сажей, серой и амином (в качестве ускорителя вулканизации) имеют предел прочности на разрыв 86—92 *кГ/см²*, удлинение при разрыве 350—365%, остаточное удлинение 10—12%; после 70-часовой выдержки при 177° на воздухе прочность на разрыв составляет 46—53 *кГ/см²*. После 24-часовой выдержки в синтетич. смазочных маслах при 260° предел прочности на разрыв составляет 35 *кГ/см²*; изменение объема при этом не превышает ±2%. I исключительно озоностойки и после 30-дневной экспозиции в атмосфере с конц-ией озона 150 ч. на 1 000 000 не проявляет никаких признаков разрушения. I можно перерабатывать на стандартном оборудовании резиновых произ-в при ~20°. Вулканизацию композиций проводят в течение 20 мин. при 154—160°. I можно применять также для нанесения на обычные и стеклянные ткани. Л. П.

66531. Поливинилхлорид и его переработка. Моттрам (P. V. C. and its compounding. Mottram S.), Austral. Plastics, 1955, 11, № 117, 15—17, 19, 21—22 (англ.)

Обзор методов получения и переработки различного вида пластиков из поливинилхлорида. Л. П.

66532. Получение поливинилхлоридных трубок методом выдувания. Номи (P. V. C. インフレーションチューブの應用.能味健次), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 11, 50—51 (япон.)

Кратко описаны способы получения поливинилхлоридных трубок с толщиной стенок 0,02—0,05 *мм* и диам. 50—500 *мм*, применяемых в качестве упаковки и для других целей. В. И.

66533. Облицовка жестким поливинилхлоридом. Танака (硬質鹽化ビニルライニング施工法.田中暢夫), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 12, 8—15 (япон.)

Описаны методы облицовки жестким поливинилхлоридом (марок HP-101, 202, 303, 404 и 505) оборудования на з-дах хим., электротехнич. и текстильной пром-сти, а также использование жесткого поливинилхлорида в качестве конструкционного и строительного материала. Приведены физ. и механич. свойства материала. В. И.

66534. Применение поливинилхлорида на соляных промыслах. Инакава (鹽業用鹽化ビニルフイルム. 稻川徹), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 2, 1—7 (япон.)

Обзор применения поливинилхлоридной пленки на соляных промыслах. Приведены данные, характеризующие старение и изменение некоторых физ. свойств пленки в процессе ее использования. В. И.

66535. Поливинилацетат, поливиниловый спирт, поливинилацетали. Шифер (Polyvinylacetat—Polyvinylalkohol—Polyvinylacetal. Schiefer E.), Lab. Praxis, 1955, 7, № 4, 44—46; № 5, 57—58 (нем.)

Краткий обзор способов получения, свойств и применения в пром-сти поливинилацетата, поливинилового спирта и поливинилацеталей. С. К.

66536. Некоторые свойства частично ацетилированного поливинилового спирта. Мацуда, Исигуро, Нараока, Котэра (PVA 部分酢化物の二, 三の性質. 松田英臣, 石黒三郎, 楢岡清威, 小寺明), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem high. Polym., 1955, 12, № 117, 10—14 (япон.)

Поливиниловый спирт был приготовлен гидролизом поливинилацетата при 50° в среде метилового спирта, подкисленного HCl. Выпавший осадок растворяли в воде и гидролизовали в присутствии избытка NaOH. Поливиниловый спирт ацетилировали в течение 20 мин. лед. CH_3COOH при 50° в присутствии HCl в качестве катализатора, после чего к смеси добавляли избыток CH_3OH и непрореагировавшую CH_3COOH отгоняли в виде метилацетата. Оставшийся р-р наносили на стеклянную пластинку и сушили при 60° до образования пленки, которая затем выдерживалась 2 часа при 70° над $CaCl_2$. У полученной пленки определяли изменение уд. веса, набухание и растворимость в зависимости от степени ацетилирования. Результаты опытов приведены в таблицах. В. И.

66537. Полиметилметакрилат — пластичный материал для непосредственного заполнения. Коэффициент его термического расширения и водопоглощения. Роз, Лал, Грин, Корнелл (Direct resin filling materials: coefficient of thermal expansion and water sorption of polymethyl methacrylate. Rose E. Ernest, Lal Joginder, Green Richard, Cornell John), J. Dental. Res., 1955, 34, № 4, 589—596 (англ.)

66538. Вопросы сополимеризации. Шейбер (Fragen der Kopolymerisation. Scheiber I.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 2, 81—86 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Критически рассмотрены современые взгляды на процесс сополимеризации и приведены результаты опытов по сополимеризации рицинолевой к-ты со стиролом, акриловыми эфирами и винилацетатом. Л. П.

66539. Реакции между стиролом и ненасыщенными жирными кислотами. 1. Реакция между стиролом и сорбиновой кислотой. Кут (Die Reaktion zwischen Styrol und ungesättigten Fettsäuren. Kut S.), Dtsch. Farben-Z., 1954, 8, № 4, 121—127 (нем.)

Реакция между стиролом (I) и сорбиновой к-той (II) проводилась в трех вариантах: в присутствии азота; в присутствии воздуха; с добавлением перекиси бензоила (0,5% от стирола), в присутствии воздуха. Смесь I, II и ксилола в соотношении 1 : 1 : 2 нагревалась до полной полимеризации I в реакционной смеси. Добавлением бзл. к полимеру выделена не растворимая в бзл. фракция, представляющая собой высокомолекулярный сополимер I с II. Бензольный р-р после экстрагирования водн. р-ром KOH содержит растворимый в бзл. полистирол. Из подкисленной щел. вытяжки эфиром экстрагирована промежуточная фракция, разделенная на не растворимую в петр. эфире фракцию, содержащую низкомолекулярный сополимер I с II, и растворимую фракцию, которая представляет собой 3-метил-1,2,3,6-тетрагидродифенил-6-карбоновую к-ту (III), образовавшуюся в результате р-ции Дильса—Альдера, за счет сочетания винильной группы I с бутадиеновой группировкой II. Второй из возможных продуктов р-ции Дильса — Альдера не обнаружен. Строение III подтверждено дегидрированием (над селеном при 310°), в результате которого образуется 3-метилдифенил-6-карбоновая к-та (т. пл. 223,5—225,5°) или с одновременным декарбоксилированием — 3-метилдифенил. Определение кислотных чисел обнаруживает снижение кислотности при р-ции, что объясняется декарбоксилированием за счет сопутствующих процессов. На основании строения III следует предположить, что сополимеризация протекает по радикальному механизму по схеме 1,4. В незначительной степени процесс может проходить и по схеме 1,2. А. Б.

ХИМ

66540. Механизм реакции образования эпоксидных смол. Бринг (Reakční mechanismus vzniku epoxydových pryskyřic. Bring A.), Chem. průmysl, 1955, 5, № 2, 74—75 (чеш.)

При взаимодействии диоксидифенилпропана (I) с эпихлоргидрином первичным продуктом р-ции являются моно-дихлоргидриновый эфир **I** и *бис*-дихлогидриновый эфир **I**. Присутствующая щелочь служит, с одной стороны, катализатором этой р-ции, и в то же время сама взаимодействует с образовавшимися эфирами, что приводит снова к появлению эпоксидных групп в результате вторичных р-ций. Образование больших линейных молекул идет по той же схеме, что и образование первичных продуктов конденсации. Л. П.

66541. Химическая стойкость эпоксидных смол. Стойкость литьевой смолы «аралдит В» к воздействию химикалий. Мейерханс (Chemikalienbeständigkeit von Äthoxylinharzen. Das Verhalten von Araldit-Gießharz B gegenüber Chemikalien. Meyerhans Konrad), Kunststoffe, 1954, **44**, № 4, 135—142 (нем.)

Приведены результаты исследований стойкости литьевой эпоксидной смолы «аралдит В» к действию 60 различных химикалий при различных т-рах в течение длительного времени (до 1 года). Указаны примеры практич. применений «аралдита В» в хим. аппаратостроении, произ-ве аккумуляторных баков и т. д. И. Р.

66542. Алкидные смолы. Компрессионное и литьевое прессование. Мойлан (Alkyds. Compression and transfer molding. Moylan J. J.), Mod. Plast, 1954, **32**, № 1A, 32, 34, 36—37, 39 (англ.)

Описаны пресскомпозиции на основе алкидных смол, методы и режимы прессования этих композиций и основные характеристики применяемого оборудования. С. П.

66543. Быстроотверждающиеся фенольные смолы. Йосино (石炭酸系速硬化性樹脂. 吉野俊太郎), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 2, 8 — 12 (япон.)

Приведена краткая характеристика быстроотверждающихся фенольных смол. В. И.

66544. Прессматериалы на основе фенолформальдегидных смол и способы формования. I. Испытание текучести фенольных пресспорошков. Осима, Исаяма, Сэто (フェノール樹脂成型材料ならびに成型技術に關する研究・第1報・成型材料の延び試験について.1.細孔流出型«延び»試験機の試作とその性能. 大島敬治, 諫山純二, 瀬戸正二), 高分子化學, Кобунси кагаку, 1953, **10**, № 98, 253—258 (япон.)

Описан способ испытания текучести прессматериалов на основе фенольных смол. В. И.

66545. Маслянистость эфиров канифоли и фенолальдегидных смол. Сюй Цзя-ми, Сюй Ли-бэнь (油溶性酚醛松香酯, 徐家鼐, 徐立本), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 7, 315—320 (кит.)

Обзор. Библ. 32 назв. А. Ж.

66546. Приготовление мочевино-меламиновой смолы при повышенной кислотности формалина. Агеев А. В., Деревообрабатыв. пром-сть, 1955, № 6, 23—24

При использовании формалина с повышенной кислотностью для приготовления смолы необходимо предварительно понизить его кислотность путем нейтр-ции безводной. Na_2CO_3 с соблюдением следующей последовательности: определяют процентное содержание и кислотность CH_2O, согласно ГОСТ 1625-54, рассчитывают необходимое кол-во дистилл. воды для получения 33%-ной конц-ии CH_2O и определяют кол-во Na_2CO_3, необходимое для нейтр-ции 1 *л* формалина (приведена таблица, в которой указано кол-во 100%-ной Na_2CO_3 для нейтр-ции 1 *л* формалина с кислотностью в пределах от 0,152 до 0,322). Навеску Na_2CO_3 растворяют в воде и приливают к формалину при тщательном перемешивании, после чего производят контрольное определение конц-ии и кислотности формалина. Л. М.

66547. Применение наполненных меламиновых композиций как дугостойких материалов. Деду (Les problèmes d'érosion à l'étincelle électrique conduisent à l'émploi des mélamines chargées. Desdoigts J.), Ind. Plast. mod., 1954, **6**, № 5, 20—21 (франц.)

Установочные детали из меламиноформальдегидной смолы с минер. наполнителем («изоларк») обладают такой же дугостойкостью, как асбоцемент, но имеют текучесть, близкую к феноло- и мочевиноформальдегидным пресспорошкам, что обусловливает их использование в электрич. конструкциях, где требуется дугостойкость деталей из пластмасс. И. Р.

66548. Применение древесных композиций, облицованных пластиками для изготовления домашней и школьной мебели. Мак-Калла (The use of plastic-surfaced composition board in home and school furniture. McCalla David), J. Forest Prod. Res. Soc., 1954, **4**, № 5, 207—209 (англ.)

Рассмотрены техно-экономич. преимущества изготовления мебели из древесных пластиков на основе меламиновой смолы и отходов древесины по сравнению с обычным деревом. С. П.

66549. Применение полиамидных смол. Йон (Použití polyamidů ve hmotě. John Zdeněk), Textil, 1956, **11**, № 2, 58 (чеш.)

В Чехословакии успешно проведены опыты по замене ряда деталей текстильных машин, изготовленных преимущественно из цветных металлов (подшипников растяжных валков, нитеводителей и др.), деталями из полиамидных смол. Л. П.

66550. Полиамиды как пластмассы. Цигенбейн (Polyamide als Plastwerkstoffe. Ziegenbein W.), Plaste und Kautschuk, 1955, **2**, № 8, 182—184 (нем.)

Приведен краткий историч. очерк развития исследовательских работ по полиамидам и описание современных методов получения и переработки поликапролактама и найлона. Указаны области применения полиамидов в промышленности. Л. П.

66551. Полиамиды — новый материал для изготовления запасных частей. Сук (Polyamid ve hmotě—nový materiál na výroby náhradních dílců. Suk Josef), Textil, 1955, **10**, № 12, 374 (чеш.)

Заводской опыт применения деталей для текстильного и швейного оборудования из отечественных полиамидов, изготовленных на одном из чехословацких з-дов (набор зубчатых шестерен для швейных машин, веретен и др.), оказался весьма успешным. Запасные части для ряда деталей из цветных металлов могут быть изготовлены из полиамидов. Л. П.

66552. Повышение износоустойчивости металлических деталей путем покрытия их найлоном. Стотт (Nylon-coated metal parts for wear resistance. Stott Louis L.), Mater. and Methods, 1955, **41**, № 6, 92—94 (англ.)

Для повышения износоустойчивости металлич. деталей, работающих на трение, их покрывают слоем найлона толщиной 0,25—0,5 *мм* (иногда 0,05 —0,08 *мм*). Для покрытия детали предварительно нагревают выше т-ры плавления найлона и погружают в специально подготовленный полимер. Такие детали обладают наряду с большой износоустойчивостью высокой стабильностью размеров и механич. прочностью, также удовлетворительной теплопроводностью. Л. П.

66553. Применение изоцианатов для промышленного получения пластмасс и каучуков. Хёхтлен (The use of isocyanates in the plastics and rubber industries

Hochtlen A.), Trans. and J. Plast. Inst., 1955, **23**, № 54, 273—304 (англ.)

Пластические массы получают при р-ции диизоцианатов (I) с полиэфирами (II), содержащими активные функциональные группы. Свойства конечных продуктов зависят от строения и функциональности I и II. Мягкие, каучукоподобные материалы с малым числом сшивок получают на основе линейного II. Твердые, жесткие, теплостойкие продукты получают из полифункциональных II. Для приготовления пластиков II (мол. в. ~2000) обезвоживают при 130° в вакууме, прибавляют 1,5-фенилендиизоцианат или *п*-фенилендиизоцианат, нагревают в вакууме при 120—130° и добавляют гликоль, который реагирует с изоцианатными группами и вызывает сшивание полимерных молекул. Полиуретаны устойчивы к действию нефти и минер. масел, набухают в диметилформамиде и растворяются в нем при нагревании. Вода при 70—100° гидролизует полиэфирные звенья, и полимер распадается. При прибавлении воды к смеси I и II в присутствии ускорителей (третичные амины) образуются пенопласты. Р-ция I с водой сопровождается выделением CO_2 и протекает параллельно р-ции образования полиуретанов. В зависимости от строения II и условий проведения пенообразования получают эластичные или твердые пенопласты. Диэлектрич. свойства полиуретановых пенопластов значительно ниже, чем у полистирольных пен. Приведены также данные по физ.-мех. свойствам полиуретанов и описано их применение в различных отраслях промышленности. С. К.

66554. **Полиорганосилоксаны — химия и техническое применение.** **Хофмейстер** (Die Silikone— Ihre Chemie und ihre technishe Verwendung. Hoffmeister R.), Urania (Jena), 1954, **17**, № 8, 289—292 (нем.)

См. также РЖХим, 1955, 47522.

66555. **Полиорганосилоксаны, их свойства и применение.** **Далзил** (The silicones. What are they and what do they do? Dalziel P. G.), J. Instn. Automot. and Aeronaut. Engrs., 1956, **16**, № 2, 22—29 (англ.)

В популярной форме описаны свойства и области применения кремнийорганич. полимеров — жидкостей, смазок, компаундов, лаков и каучуков. А. Ж.

66556. **Структура и свойства полиорганосилоксанов.** **Мак-Грегор** (Structure and properties. McGregor R. R.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 11, 2323—2325 (англ.)

Описываются свойства полиорганосилоксанов в зависимости от их структуры, функциональности и характера органич. радикалов, связанных с атомом кремния. Библ. 4 назв. А. Ж.

66557. **Полиорганосилоксаны и их большое промышленное значение.** **Тернер** (Silicones — industrial wonder. Turner Ed.), Jowa Engr, 1955, **56**, № 3, 35—36 (англ.)

В популярной форме изложены общие сведения о кремнийорганич. полимерах. А. Ж.

66558. **Получение и применение полиорганосилоксанов.** **Прост** (Szilikonok hazai előállítása és gyakorlati alkalmazásuk. Proszt Janos), Elektrotechnika, 1955, **48**, № 3, 98—99 (венг.)

Венгерским н.-и. ин-том пластмасс разработан и внедрен в опытное произ-во ряд кремнийорганич. полимеров. Приведены некоторые электрич. характеристики кремнийорганич. полимеров, применяемых в электротехнич. пром-сти. Л. П.

66559. **Полиорганосилоксаны и искусственные смолы. Часть I.** **Бринк** (Siliconen en Kunstharsen. Brink J. C. M. van den), Cement, 1954, **6**, № 23—24, 405, 410 (голл.; рез. англ., франц., нем.)

Описаны строение и основные свойства кремнийорганич. полимеров, в частности их устойчивость к окислению, хим. инертность и водостойкость. А. Ж.

66560. **Полиорганосилоксаны в промышленности.** **Руннинг** (I siliconi nell'industria. Running E. A.), Elettrificazione, 1955, № 11, Elettrochimica, 93—94 (итал.)

Краткая статья о промышленном применении полиорганосилоксанов. А. Ж.

66561. **Завод полиорганосилоксанов фирмы La Sociéte Rhône Poulenc.** **Мартере** (L'Usine de silicones «Rhodorsil» de la Société Rhône Poulenc. Marteret J.), Plastica, 1955, **8**, № 12, 646—649 (франц.; рез. англ., нем., голл.)

Кратко описан з-д, производящий кремнийорганические полимерные продукты. А. Ж.

66562. **Совместная работа химиков и технологов открывает новую эпоху в области полиорганосилоксанов.** **Керкпатрик** (Chemical engineering teamwork opens a new era in silicones. Kirkpatrick Sidney D.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 12, 178—180 (англ.)

Кратко изложена история промышленного развития произ-ва полиорганосилоксанов в США. А. Ж.

66563. **Новые применения полиорганосилоксанов во Франции.** **Морель** (Nouvelles applications des silicones en France. Morel P.—M.), Ind. plast. mod., 1956, **8**, № 1, 14—16 (франц.)

В популярной форме описано применение полиорганосилоксанов для гидрофобизации упаковочной бумаги и тканей, используемых для изготовления одежды и предметов домашнего обихода. А. Ж.

66564. **Применение полиорганосилоксанов в электрооборудовании для горнодобывающей промышленности.** **Гурли** (Silicones in mining electrical engineering. Gourlay J. B.), Mining Electr. and Mech Engr., 1956, **36**, № 425, 233—236 (англ.)

Полиорганосилоксаны применяют для изготовления изоляции моторов врубовых машин, транспортеров, насосных установок, тяговых двигателей, а также для изготовления изоляции силовых трансформаторов распределительных сетей (до 3000 *ква*) и в кабельной технике, для изготовления огнестойких кабелей. Основным достоинством кремнийорганич. изоляции является возможность ее работы в условиях повышенной влажности. Несмотря на то, что стоимость мотора мощностью 30 л. с. с кремнийорганич. изоляцией на 10—15% выше стоимости аналогичного мотора с изоляцией класса В, а перемотка моторов с кремнийорганич. изоляцией стоит на 30—100% больше, чем перемотка обычных моторов, использование кремнийорганич. изоляции экономически более выгодно, так как срок службы моторов увеличивается в десять и более раз. А. Ж.

66565. **Эффективность полиорганосилоксанов как гидрофобизирующих веществ для различных сортов кирпича.** **Ланнинг** (The effectiveness of silicones as water repellents when applied to various types of brick. Lanning F. C.), Trans Kansas Acad. Sci., 1955, **58**, № 3, 439—445 (англ.)

Исследовалось влияние кремнийорганич. гидрофобизаторов на водопоглощаемость различных сортов строительного кирпича (К). Для исследований образец К покрывали р-ром метил- или этилполисилоксановой смолы в органич. р-рителе (толуоле) или водн. р-ром Na-солей метилсиланолов и выдерживали в воде в течение 72 час., с последующим определением водопоглощаемости путем взвешивания образца К. Параллельно определялась водопоглощаемость гидрофобизированного К при одностороннем дождевании в течение 7,5 час. (остальные 5 сторон защищались слоем парафина). Наиболее эффективным гидрофобизатором (водопоглощаемость снижается в 2—3 раза) является 2%-ный водн. р-р Na-солей метилсиланолов. Несколь-

XUM

ко худшие результаты (появление солевых пятен) дает 4%-ный р-р. Обработка К 3%-ным р-ром метил- или этилполисилоксановых смол в толуоле дает хорошие результаты, но на некоторых сортах К гидрофобные покрытия этого типа отличаются малой эффективностью, особенно при погружении в воду. Для всех типов гидрофобизаторов наблюдается неустойчивость и расхождение параллельных опытов в пределах одной партии К, что свидетельствует о неоднородности поверхности К. Предварительная обработка К 3%-ным р-ром силиката Na улучшает свойства гидрофобизированного К. А. Ж.

66566. **График зависимости объема полиорганосилоксановых жидкостей от температуры. Лингамфелтер, Дейвис** (Temperature-volume chart for silicones. Lingamfelter F. P., Davis D. S.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 12, 220 (англ.)

Приведена номограмма, позволяющая находить изменение объема некоторых промышленных сортов полисилоксановых жидкостей в зависимости от температуры. А. Ж.

66567. **Синтетические производные монтмориллонита. Мукерджи** (Synthetic derivatives of montmorillonite. Mukerjee H.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 14, 412—413 (англ.)

Были синтезированы органич. производные бентонита путем обработки глин соответствующими ацилирующими в-вами. Исходные глины (дисперсность $<0,5$ μ) для активации ОН-групп обрабатывались к-той, затем подвергались электродиализу, высушивались при 110°, измельчались и просеивались через сито 200 меш. Просеянная фракция промывалась сухим (над Na) эфиром и высушивалась в вакууме. Хлорид монтмориллонита получен кипячением на водяной бане монтмориллонита в среде тионилхлорида в течение 8 час. Ацетил-, бензоил- и пальмитилбентонит получены при кипячении соответствующих хлорангидридов с бентонитом в среде диоксана при 110—120° в течение 3—5 час. Цетилмонтмориллонит получен при кипячении хлорида монтмориллонита с цетиловым спиртом в среде диоксана при 110—120° в течение 7 час. Полученные образцы обладают заметно выраженной органофильностью (смачиваемость толуолом), увеличивающейся с ростом органич. радикала. Анализ образцов показал следующие значения (приведены % С и молекулярное кол-во соответствующих органич. групп на 100 *г* бентонита): ацетил 0,82; 32,5; бензоил 0,722; 8,8; цетил 3,077; 16; пальмитил 3,08; 16. А. Ж.

66568. **Эфиры гарпиуса и их модификации. Гудкин** (Ester gums and their modifications. Goodkin S. James), Amer. Ink Maker, 1955, **33**, № 5, 53, 56, 58, 111 (англ.)

Приведены основные характеристики эфира гарпиуса, эфиров гидрированной канифоли и глицерина или пентаэритрита, а также эфира гарпиуса, модифицированного малеиновым ангидридом или продуктами конденсации замещ. фенолов с формальдегидом. Л. П.

66569. **Выдавливание ацетата и ацетобутирата целлюлозы.**—(Cellulose acetate and butyrate. Extrusion.—), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A, 108—109, 112—116 (англ.)

Материал перед выдавливанием рекомендуется подсушивать в загрузочном бункере шнекмашины, через который пропускается ток воздуха при 68—77°. Таблетки должны задерживаться в бункере перед попаданием в пресс не менее 1 часа. Мощность электронагревателя воздуха для червячного пресса с производительностью 45 *кг/час* составляет 12 *квт*. Для обеспечения равномерности выхода материала из мундштука червяк рекомендуется заканчивать дросселирующим наконечником с прорезями (при шприцевании листового материала) или гладкой торпедой при шприцевании труб. Равномерность толщины изделия по ширине или окружности (листа или трубы) достигается сужением потока материала перед попаданием его в формующую часть мундштука. Этим достигается также улучшение качества изделия (отсутствие пустот и пузырей). Длина формующей части зависит от толщины выпускаемого продукта: чем она больше, тем и длина больше. Для охлаждения труб по выходе из мундштука рекомендуется воздушное охлаждение. Внутри трубы по выходе из мундштука размещены три кольца, через которые пропускается воздух с т-рой 82°, под давл. 1,4 *кГ/см*², направляемый на стенки трубы; далее по оси трубы расположены четыре наружных кольца, которые калибруют трубу и охлаждают ее: первое кольцо воздухом с т-рой 82°, а остальные три кольца — воздухом с т-рой ~20°. Изделия с пестрой окраской производят с помощью двух червячных прессов, подающих различно окрашенные материалы в одну и ту же головку с мундштуком. Е. Х.

66570. **Каталог инфракрасных спектров пластификаторов. Кендалл, Хамптон, Хаусдорф, Пристера** (Catalog of infrared spectra of plasticizers. Kendall David N., Hampton Robert R., Hausdorff Harry, Pristera Frank), Appl. Spectroscopy, 1953, **7**, № 4, 179—186, 188, 190, 192, 194—196 (англ.)

Приведены ИК-спектры 79 применяемых в пром-сти пластификаторов и выявлены линии поглощения для некоторых атомных групп, часто встречающихся в пластификаторах. М. В.

66571. **Об эффективности действия пластификаторов. Енкель** (Zur Wirkungsweise der Weichmacher. Jenckel Ernst), Kunststoffe, 1955, **45**, № 1, 3—8 (нем.; рез. англ., исп., франц.)

Приведены результаты изучения смещения т-ры стеклования (определенной по перелому кривых, отображающих зависимость показателя преломления от т-ры), в зависимости от кол-ва пластификаторов в композициях, содержащих полистирол и трикрезилфосфат, фениловый, β-нафтиловый или метиловый эфиры салициловой к-ты, а также некоторые растворители. Л. П.

66572. **Экстрагируемость пластификаторов полиэфирного типа. Клос** (De extractie-weerstnad van polyester weekmakers. Kloos G. R.), Plastica, 1954, **7**, № 5, 232 (голл.)

Пленки, толщиной 0,3 *мм*, содержащие на 100 ч. поливинилхлорида 65 ч. пластификатора, были испытаны на экстрагируемость пластификаторов при 25° в различных р-рителях и продуктах. В качестве пластифицирующих в-в применяли полиэфиры адипиновой к-ты с мол. в. 2000 и 8000, полиэфиры себациновой к-ты с мол. в. 4000 и 8000, диоктилфталат, трикрезилфосфат и диоктилсебацинат. Приведены данные по экстрагируемости пластификаторов после 1-часового пребывания образцов в ксилоле, керосине, бензине, CCl_4 и спирте и после 10-дневного пребывания в трансформаторном и соевом маслах и животном жире. К. Г.

66573. **Пластификаторы для триацетилцеллюлозы. Тиниус** (Weichmacher für Cellulosetriacetat. Thinius K.), Chem. Technik, 1955, **7**, № 3, 147—158 (нем.)

Обзор свойств различных пластификаторов для триацетилцеллюлозы. Приведены механич. свойства триацетилцеллюлозы, пластифицированной некоторыми из описанных в-в. Библ. 59 назв. А. П.

66574. **Сухое окрашивание виниловых смол, предназначенных для переработки на червячных прессах** (La coloration à sec des résines vinyliques destinées au boudinage. M. G.), Rev. prod. chim., 1954, **57**, № 1200, 156—158 (франц.)

Для сухого окрашивания виниловых смол, перерабатываемых на червячных прессах, в качестве пигментов применяют титановые белила, кадмиевый красный, свинцовый крон, кадмиевый желтый, молибденовый оранжевый, синие и зеленые фталоцианины, берлинскую лазурь, индантреновый синий, органич. пигменты на основе β-оксинафтойной к-ты, окислы железа и сажу. Некоторые из пигментов должны применяться в сочетании со стабилизаторами. И. Р.

66575. Термореактивные пластики с высокой прочностью на удар. Ф а й н а (Impact thermosetting plastics. F i n a P a u l E.), Mach. Design., 1955, **27**, № 3, 208—210 (англ.)

Приведены общие сведения о в-вах, входящих в состав термореактивных пресскомпозиций с высокой ударной вязкостью, и рассмотрено влияние этих в-в на механич., электрич. и хим. свойства материала. Описаны также конструктивные соображения при использовании этих пластиков в качестве заменителей других материалов и приведены краткие сведения о механич. обработке, склеивании и нанесении покрытий на указанные пластики. Е. Х.

66576. Получение пластических масс из рыбных отходов (La préparation des matières plastiques en partant de déchets de poisson. M. G.), Rev. prod. chim., 1954, **57**, № 1197, 29 (франц.)

В Норвегии налажено получение термореактивных пластич. масс из отходов рыбы. Из 5 *т* отходов получается 1 *т* пресспорошка. Для уменьшения водопоглощаемости этих прессматериалов, получаемых на основе деструктированных протеинов рыбы, вводят до 5% искусств. смолы. Свойства пресскомпозиций близки к фенопластам. И. Р.

66577. Исследование методов переработки пластических масс для зубных протезов. Р е б е р г (Ergebnisse von Untersuchungen über die Kunststoffverarbeitung. R e h b e r g H a n s-J o a c h i m), Zahnärztl. Rundschau, 1955, **64**, № 10, 262—266 (нем.)

Исследовались пластич. массы, применяющиеся для изготовления зубных протезов, для выявления влияния методов переработки и обработки на свойства готовых протезов. Критерием служил предел усталости при знакопеременном изгибе. Установлено, что полимеризация в сухом теплоносителе дает лучшие результаты, чем полимеризация в кипящей воде, или ускоренная полимеризация в «вулканизационном» сосуде; пористость материала может быть значительно снижена применением давления во время полимеризации; прочность материала повышается с повышением давления и с увеличением степени полимеризации. Последняя, однако, весьма незначительно изменяется при изменении т-ры или длительности полимеризации, поэтому исходный материал должен иметь соответственно высокую степень полимеризации; остаточные напряжения главным образом определяются поверхностной обработкой материала; она должна проводиться так, чтобы избежать повышения т-ры на поверхности; полировка должна быть мокрой; режущий инструмент (напр., фрезы) имеет преимущества перед абразивным инструментом. Е. Х.

66578. Емкости. Н ь ю м а н, Б о к х о ф ф (Vessels. N e u m a n n J. A., B o c k h o f f F. J.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 7, 1328—1335 (англ.)

Пластмассы и эбонит применяют для изготовления различных емкостей и футеровки цистерн для хранения и перевозки агрессивных жидкостей. Из термореактивных смол применяют фенолформальдегидные с асбестовым и графитовым наполнителем (максим. рабочая т-ра 130°), фурановые смолы с асбестовым, графитовым и стеклянным наполнителем (до 138°), полиэфиры со стеклянным наполнителем (до 93°), прочность которых на разрыв значительно превышает прочность других пластиков и достигает значений 3500 *кГ/см*². Эбонит различного состава применяют до т-ры 104°. Значительно более химически стойки термопласты, из которых используют полиэтилен (до 66°), непластифицированный поливинилхлорид (до 71°), саран (до 77°) и полиметилметакрилат (до 77°). Емкости из пластмасс изготавливают прессованием, литьем и сваркой. Приведены примеры работы отдельных емкостей в разных средах. С. П.

66579. Изделия (из пластиков, армированных стекловолокном) и их применение. Д о б с о н (Products and applications. D o b s o n A. M.), Trans. and J. Plast. Inst., 1954, **22**, № 48, 113—128 (англ.)

Для произ-ва изделий из пластиков, армированных стекловолокном (АСП), в качестве связующих применяются каучуки, кремнийорганич., фенолформальдегидные или меламиноформальдегидные смолы в сочетании с полиметилметакрилатом, ацетилцеллюлозой и полистиролом, а также полиэфирные и эпоксидные смолы. Стеклянное волокно (СВ), применяемое в качестве усиливающего наполнителя, используется в виде непрерывного СВ, штапельного СВ (длиной 150—380 *мм*) или в виде ткани. Путем сочетания непрерывного и штапельного СВ можно получить ворсистую ткань, применяемую для произ-ва труднорасслаивающихся АСП. Стеклоткани для АСП изготавливаются трех видов плетения: гладкие, сатиновые и однонаправленные с прочной основой и тонким утком. Удаление избытка замасливателя из стеклоткани производится выжиганием, термообработкой ткани при 300° или отмывкой; затем стеклоткань обрабатывается комплексной солью хлорного хрома и метакриловой к-ты, что повышает адгезию смол к СВ. В качестве армирующих материалов применяются также стекломаты из нарезанного волокна или ровница, наматываемая параллельными рядами или нарезываемая на короткие волокна, которые распыляют в воздушном потоке, формуют на модели путем отсасывания воздуха и пропитывают смолой. Приведены данные по механич. прочности АСП в зависимости от кол-ва и размеров волокна и даны сравнительные механич. характеристики полиэфирных АСП, конструкционной стали и аллюминия. С. И.

66580. Сендвич-конструкции.—(Sandwich constructions.—), Mod. Plast, 1954, **32**, № 1A, 744—745 (англ.)

Краткий обзор свойств и областей применения сендвич-конструкций. Библ. 4 назв. С. И.

66581. Производство плит на основе древесной стружки и смолы методом экструзии. К р а ф т о н (Extruded resin-bonded wood-particle board. C r a f t o n J o h n M.), J. Forest. Prod. Res. Soc., 1954, **4**, № 5, 231—233 (англ.)

Кратко описано произ-во древесных плит с использованием отходов древесины. Отходы измельчают в дробилке и машине для раздирания древесины на волокна, сушат в сушилке, сепарируют для отделения случайных частиц металла, просеивают на сите для отделения крупных частиц, поступающих на дополнительное измельчение и смешивают со смолой. Плиты изготавливают с помощью экструзионной машины, нарезают по сортаменту, фанеруют путем горячей оклейки под прессом и кондиционируют в камере. Производительность экструзионной машины при ширине плиты 1200 *мм* составляет 836 *м*² плит толщиной 12,7 *мм* за 24 часа; скорость выхода плит из экструзионной машины ~0,6 *м/мин*; коэфф. использования установки составляет ~80%. Машина может выпускать плоские плиты толщиной от 10 до 32 *мм* и гофрированные плиты толщиной от 19 до 115 *мм*. Е. Х.

66582. Легкий и прочный панельный материал с сотовым заполнителем из бумаги, пропитанной фенольными смолами. Джозеф (Phenolic-impregnated paper forms high strength low weight honeycomb. Joseph J.), Mater. and Methods, 1955, **42**, № 1, 98—99 (англ.)

Панельный материал с облицовкой из алюминия, магния, стали, стеклотекстолита или древесины и с сотовым заполнителем применяют для внутренней отделки самолетов. Материал обладает большой прочностью и упругостью, хорошими термо- и звукоизоляционными свойствами и может применяться при т-рах от —54 до 121°. Для получения сот полоски бумаги склеивают водорастворимой термореактивной фенольной смолой, высушивают и формуют на спец. приспособлении, после чего нагревают в ВЧ-печи. Полученные соты укладывают в формы из магния, от 3 до 6 *м* длиной, которые затем погружают при $\sim 20°$ в бак с фенольной смолой. После удаления из бака и стекания избытка смолы соты непрерывно пропускают для отверждения смолы через печи длиной ~ 26 *м* в течение 12—18 мин., внутри которых постепенно повышают т-ру до 150°. Перед оклейкой соты выдерживают ~ 5 дней. Клей для облицовки выбирается в соответствии с характером применения. Н. Р.

66583. Конструирование клееных деревянных сооружений. Фуллер (Designing with glued wood construction. Fuller Buckminster R.), J. Forest. Prod. Res. Soc., 1954, **4**, № 5, 312—314 (англ.)

Описан новый метод возведения куполов легкого веса, собираемых из системы элементов из картона, пропитанного или лакированного полиэфирной смолой, с последующей затяжкой проемов прочными пленками типа «Майлар». В ряде случаев для получения элементов конструкций из стеклотекстолита использовались формы из гофрированного картона, оставлявшиеся на месте как составная часть сооружения. Разработанная методика позволяет выполнять сводчатые перекрытия, диаметром до 11 *м*, выдерживающие большую снеговую и ветровую нагрузку при весе конструкции 2 *кг/м²*. Подобные сборные купола предназначены для использования в качестве легкоперевозимых ангаров и служебных зданий для военных баз. Принципы конструирования применимы и к сооружению куполов из древесных материалов, соединяемых на клею. Н. Р.

66584. Новые материалы для пленок. Кох (New film forming materials. Koch E. J.), Plastics Ind., 1955, **13**, № 1, 27, 28, 30 (англ.)

Описано применение упаковочных пленок из различных пластич. материалов. С. П.

66585. Опыт применения термопластичных пленок на основе оппанола B в строительной технике. Ланге (Erfahrungen mit thermoplastischen Kunststoff-Folien auf Basis Oppanol B in der Bau-und Abdichtungstechnik. Lange Heinz), Bauingenieur, 1954, **29**, № 6, 213—222 (нем.)

Описана технология применения термопластичных пленок на основе оппанола B для гидроизоляции в строительстве туннелей, горных, промышленных и гражданских сооружений и для защиты емкостей. Приведены результаты эксплуатационных испытаний пленки в сравнении с битумной гидроизоляцией. Библ. 19 назв. Н. Р.

66586. Применение пластических масс для картографии в Голландии и Германии. Ван-Горсел (Plastic materials — their use for map-making in Holland and Germany. Van Gorsel P. A.), Chartered Surveyor, 1955, **88**, № 4, 226—229 (англ.)

Приведена оценка пригодности различных термопластичных пленок и чернил в картографич. произ-ве. Из германских пленок хорошо зарекомендовала себя пленка из астралона толщиной 0,25 *мм*, имеющая полированную и матовую стороны. Е. Х.

66587. Использование пластических масс при производстве печатных схем в радиопромышленности (L'emploi des matiéres plastiques dans la réalisation des circuits imprimés. H. B.), Rev. prod. chim., 1954, **57**, № 1203, 274—275 (франц.)

Пластические массы применяют при произ-ве печатных радиосхем в качестве изоляционных плит, на которых производится печатание, а также в качестве связующего для спец. красок, которыми печатаются проводящие и непроводящие элементы схем, и защитных лаков, используемых для покрытия схем. И. Р.

66588. Пенопласты на основе стирола (Styrene. Foaming plastics), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A, 184, 186—187, 190 (англ.)

Описаны промышленные марки выпускаемых пенопластов на основе полистирола и методы их обработки (формование, вспенивание, обрезка, склейка и поверхностная отделка). Л. П.

66589. Поливиниловые пенопласты и поропласты. Спрейг (Vinyl foam and sponge. Sprague D. R.), Rubber ans Plast. Age, 1955, **36**, № 7, 415 (англ.)

Описаны методы получения пенистых и пористых материалов из поливинилхлорида и его сополимеров путем растворения CO_2 в пластизоле с последующим вспениванием, или же с помощью газообразователей, разлагающихся при повышенной температуре. Л. П.

66590. Сущность ионообмена и свойства ионитов. Науман (Wesen und Eigenschaften von Ionenaustauschern. Naumann G.), Chem. Technik, 1955, **7**, № 5, 255—261 (нем.)

Излагаются современные представления о процессе ионообмена и приводятся характеристики основных типов катионитов и анионитов. Библ. 25 назв. Л. П.

66591. Проблемы использования пластиков при распределении энергии. Келлам (Plastic material problems in power distribution. Kellam Barney), SPE Journal, 1954, **10**, № 9, 17—21, 45—46 (англ.)

Гидроэнергетическая комиссия в Онтарио (Канада) провела ряд работ по применению пластмасс в кабельной технике. Для устранения хладотекучести поливинилхлоридной изоляции в кабелях, установленных вертикально или почти вертикально, разработаны спец. зажимы (хомуты) из листового металла с поливинилхлоридной липкой лентой, а также с применением ремня из двуслойного бельтинга, пропитанного полихлоропреном для придания озоностойкости. Испытания показали, что в таких зажимах вертикальный кабель не изменял своего положения в течение года, хотя окружающая т-ра достигала 38°. Была разработана также конструкция подземных кабелей с полиэтиленовой изоляцией. Места стыков изолировались полиэтиленовой лентой и в несколько слоев стеклянной лентой, после чего место стыка прогревалось паяльной лампой до расплавления полиэтилена, который в результате сплавлялся с изоляцией жилы. Вследствие происшедшего через 3 года пробоя одной из фаз кабеля на нейтраль были проведены испытания полиэтиленовой изоляции, установившие, что она образует трещины под влиянием действующих в двух направлениях механич. усилий и воздействия химически активных средств щел. характера. Во избежание растрескивания для кабелей рекомендуется применять изоляцию из высокомолекулярного черного полиэтилена с защитой из поливинилхлоридного пластиката. Были приведены опыты по применению труб из жесткого сополимера стирола и из полиэтилена для сетей водоснабжения, которые показали, что трубопроводы из сополимера

стирола дают трещины, а из полиэтилена ведут себя удовлетворительно. Обсуждается возможность замены стальных труб для подземной укладки высоковольтных кабелей пластмассовыми и приводятся технич. требования к этим трубам. С. Ш.

66592. **Стойкость к действию скользящих разрядов. Критический обзор методов определения. Зур** (Kriechstromfestigkeit ein kritischer Beitrag zur Verfahrenstechnik. Suhr H.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 11, 503—507 (нем.)

Стойкость электроизоляционных материалов к действию скользящих разрядов характеризуется их способностью противостоять образованию проводящих мостиков под действием электрич. тока в присутствии влаги, загрязнений и хим. реагентов. По германским нормам (DIN 53480) применяются 3 метода испытаний: капельный, погружения и газовый. Большое кол-во опытов, проведенных с 50 различными изоляционными материалами, показало хорошую воспроизводимость каждого метода. Опыты показали также, что за исключением некоторых лаков все обычные изоляционные материалы имеют или очень небольшую стойкость к скользящим разрядам, или очень высокую (>100 циклов). Для практич. целей изоляционные материалы по этой характеристике достаточно классифицировать не более чем на 3 группы. При капельном методе условия испытания получаются более жесткие, чем при методе погружения, за счет более длительного времени действия тока в каждом цикле, более высокой т-ры, возникающей при испытании, и большей силы протекающего тока. Кроме кол-ва циклов, критерием стойкости материала к скользящим разрядам служит также величина углубления, образующегося на его поверхности под действием тока.

Стойкость к скользящим разрядам требуется в тех случаях, когда изоляционный материал соединен с токоведущими частями и подвергается непосредственному действию атмосферы, содержащей влагу, загрязнения, сажу или хим. реагенты (напр., электрооборудование кораблей и некоторых промышленных произ-в). С. Ш.

66593. **Готовые клеи для холодной склейки древесины. Снайдер** (Cold press ready-mixed glues for woodworking uses. Snider Robert F.), Furnit. Manufacturer, 1955, **76**, № 2, 24—26, 45 (англ.)

Кратко описаны основные свойства 3 типов готовых клеев для холодной склейки древесины. С. П.

66594. **Стойкость к кипящей воде смешанных мочевиномеламиновых клеев для дерева. Райдер, Коздемба** (Boil resistance of blended urea-melamine wood adhesives. Rider S. H., Kozdemba S. E.), J. Forest Prod. Res. Soc., 1954, **4**, № 5, 283—286 (англ.)

Испытания фанерного шпона, склеенного (выдержка пакета от 5 мин. до 7 час., прессование 5 мин. при 110°, 14 *кГ/см²*) смесью мочевиноформальдегидной смолы (конц-ия 60%, вязкость 450 *спуаз* при 25°) и порошкообразной меламиноформальдегидной смолы, взятых в разных соотношениях в присутствии 0,25% (от веса сухих смол) NH_4Cl, показали, что стойкость клеевого шва к действию кипящей воды, характеризуемая пределом прочности на растяжение после одного или нескольких циклов старения (цикл — 4 часа выдержки в кипящей воде, 20 час. высушивания при 63°), примерно пропорциональна содержанию меламиноформальдегидной смолы в смеси. Добавка 10% меламиноформальдегидной смолы существенно ускоряет отверждение клеевого шва и увеличивает его стойкость к действию кипящей воды. Л. П.

66595. **Прессформы для пластмасс, изготовляемые путем металлизации напылением. Качча** (Stampi per materiali plastici ottenuti col procedimento di metallizzazione a spruzzo. Caccia Gian Giacomo), Riv. mecc., 1954, **5**, № 92, 11—16 (итал.)

Прессформы для формования термопластичных и термореактивных материалов изготавливают, покрывая гипсовые и т. п. модели металлом (сталью, цинком, медью в зависимости от назначения и режима работы формы), который наносят распылением в виде слоя толщиной до 5—10 *мм*, обеспечивающего необходимую прочность формы. Стадии процесса изготовления форм: подготовка модели, нанесение слоя металла пульверизацией, удаление модели, подготовка контршаблона, отделка и сборка в оправке. И. Р.

66596. **Прессование при помощи мешка. Райденаур** (Bag molding. Ridenour D. L.), SPE Journal, 1954, **10**, № 10, 85—89 (англ.)

Описаны 2 метода изготовления изделий из армированных пластиков путем формования материала в эластичных мешках под давлением или под вакуумом. Приведены способы изготовления моделей и форм, характеристики применяемых смол и основные стадии технологич. процесса. С. П.

66597. **Формы для вакуумного формования.**—(Molds for vacuum forming.—), Mod. Plast., 1955, **32**, № 7, 124—125, 225 (англ.)

Для вакуумного формования применяют формы, изготовляемые из меди методом гальванопластики. Поверхность модели из гипса, дерева или другого любого материала очищают и обрабатывают в ванне р-ром хлористого олова, после чего промывают чистой водой. После промывки на поверхность модели наносят слой химически чистого серебра. Для этого на модель одновременно наносят пульверизацией р-р равных вес. кол-в аммиачной окиси серебра и смеси NaOH с NH_4OH в 19 *л* дистилл. воды и р-р равных вес. кол-в формальдегида и глюкозы в 19 *л* дистилл. воды. После образования слоя серебра, на него наносят гальванически слой Ni, толщиной 0,025 *мм* в течение 2 час. при плотности тока в ванне 2,17 *а/дм²*. На слой Ni затем наносят слой меди толщиной 3,2—3,8 *мм* в течение 130—144 час. при плотности тока в ванне 3,25 — 3,8 *а/дм²*. При необходимости изготовления пуансонной формы на поверхность Ni-покрытия предварительно наносят какой-либо разделяющий слой, напр. бихромата Na. С. П.

66598. **Мочевиноформальдегидные пластики. Компрессионное и литьевое прессование. Меррей** (Urea formaldehyde. Compression and transfer molding. Murray H. E.), Mod. Plast, 1954, **32**, № 1A, 58, 60 (англ.)

Дано краткое описание различных конструкций прессформ для мочевиноформальдегидных пластиков. С. П.

66599. **Переработка найлона на червячных прессах** (Nylon. Extrusion), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A, 116—118, 121—122, 124—126 (англ.)

Описаны конструкции червячных прессов для переработки найлона. Подробно рассматриваются конструкции и размеры червяка и сеток, регулирующих поток материала, а также режимы работы пресса в зависимости от свойств перерабатываемого полимера. Приведены технологич. схемы нанесения покрытий из найлона на проволоку и схемы изготовления пленок. Е. Х.

66600. **О поведении пластических масс при обработке резанием. Шпет** (Zur Zerspanungsverhalten der Kunststoffe. Späth W.), Gummi und Asbest, 1955, **8**, № 11, 612—620 (нем.)

Действие пластич. масс на резец при обработке резанием обычно характеризуется стойкостью резца, т. е. промежутком времени между двумя заточками резца при той или иной скорости резания. Автор пред-

XUM

лагает брать в качестве характеристики поведения пластич. масс при резании не стойкость резца, а длину пути резания, приходящуюся на одну заточку резца, или кол-во срезанного материала на одну заточку резца, или, для большей наглядности, обратное значение этой величины, т. е. кол-во заточек резца, приходящееся на единицу объема срезанного материала. На ряде примеров автор показывает преимущества предложенной им характеристики поведения материала при резании перед общепринятой характеристикой. Е. Х.

66601 Д. Экспериментальные исследования теплоты реакции быстроотверждающихся пластмасс. **Бредехерт** (Experimentelle Untersuchungen über die Reaktionswärme beim schnellhärtenden Kunststoff. Bredehöft Heiner. Diss. Med. F., Kiel, 1953, 33 Bl., graph. Darst., Tab. Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 7, 461 (нем.)

66602 Д. Ходовые свойства пластических масс и оценка пригодности их с этой точки зрения для сепараторов подшипников качения. **Гремер** (Notlaufeigenschaften von Kunststoffen unter besonderer Berücksichtigung ihrer Eignung für Wälzlagerkäfige. Cremer A., Diss. München. Technische Hochschule, 1953), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, **96**, № 2, 63 (нем.)

66603 П. Полимеризация олефинов (Olefin polymerization) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 165449, 20.10.55

Олефины полимеризуют в присутствии неорганич. фосфорсодержащей к-ты в смеси с эфирами этой к-ты, содержащими алкильные группы и не менее одного ароматич. углеводородного остатка. Б. К.

66604 П. Углеводороды из окиси углерода и водорода, способные к ориентации. **Фарлоу, Херрик** (Orientable hydrocarbon from carbon monoxide and hydrogen. Farlow Mark W., Herrick Elbert C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 508355, 21.12.54

Полиуглеводороды, имеющие характеристич. вязкость $\geqslant 0{,}74$ (для 0,1%-ного р-ра в тетрагидронафталине при 125°) и способные образовывать при холодной вытяжке ориентированные пленки, получают при взаимодействии CO и H_2 под давлением в присутствии солей ф-лы $AMoO_2$ и $AMoO_3$, где A—ион металла, который растворим в избытке водн. аммиака, напр., в присутствии $NiMoO_2$ и $CoMoO_3$. Е. С.

66605 П. *Трет*.-бутилэтилен в процессе полимеризации этилена. **Браун** (Tertiary-butyl ethylene in ethylene polymerization. Brown Herbert C.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2728752, 27.12.55

Этилен полимеризуют при 40—175° и повышенном давлении в присутствии радикального инициатора и *трет*-бутилэтилена в качестве модификатора. А. Ж.

66606 П. Ди-*трет*-бутилпероксидикарбонат для полимеризации этилена. **Фридлендер** (Di-tert-butyl peroxydicarbonate for ethylene polymerization. Friedlander Herbert N.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2728756, 27.12.55

Этилен полимеризуют в присутствии 0,01—2 вес.% ди-*трет*-бутилпероксидикарбоната при 25—75° и давл. 350—560 *ат* с образованием твердого высокомолекулярного полимера. А. Ж.

66607 П. Полиэтилен, модифицированный веществами, предупреждающими растрескивание. **Ланд, Мейер** (Polyéthylène modifié au moyen d'agents contre le fendillement. Land William Mc Elroy, Jr, Meyer Werner T.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Франц. пат. 1082536, 30.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 994 (франц.)]

Патентуется смесь полиэтилена с 2—10% (от веса полиэтилена) сополимера винилхлорида и октилакрилата. Я. К.

66608 П. Способ получения искусственных смол. **Бродкорб, Риттер** (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen. Brodkorb Fritz, Ritter Herbert) [Rheinelbe Bergbau Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 926810, 25.04.55

Способ получения искусств. смол отличается тем, что ароматич. углеводороды с реакционноспособными двойными связями или их смеси, содержащиеся в легком каменноугольном масле, полимеризуют в смеси с циклопентадиеном (или дициклопентадиеном) и ненасыщ. жирными к-тами. Эти углеводороды можно перед сополимеризацией предварительно частично полимеризовать или обработать 50%-ным р-ром щелочи. Смолы применяют для пропитки строительных деталей. А. Ж.

66609 П. Улучшение свойств углеводородных смол обработкой дивинильными соединениями. **Бейнс, Мервисс** (Improving quality of hydrocarbon resins by treatment with divinyl compounds. Banes Fred W., Mirviss Stanley B.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2728742, 27.12.55

Способ повышения т-ры размягчения ненасыщ. углеводородной смолы (полученной нагреванием при т-ре от −30 до 75° крекинг-дистиллата с т. кип. 20—170° в присутствии 0,25—1,75% галогенида алюминия) отличается тем, что к смоле после введения катализатора добавляют 0,25—10% дивинилбензола, дивинилнафталина, дивинилдифенила, диизобутенилбензола или диизопропенилдифенила. А. Ж.

66610 П. Способ получения гранулированных полимеров из алифатических виниловых соединений (Procédé pour la préparation de polymérisats granuleux à partir de composés vinyliques aliphatiques) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Франц. пат. 1080823, 14.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1212 (франц.)]

Алифатические виниловые соединения ф-лы $CH_2{=}CX^1X^2$ (X^1—H или Cl, а X^2—Cl или CN) полимеризуют в жидкой смеси, состоящей из воды, равного или меньшего кол-ва органич. р-рителя (т. кип. <110°), в котором растворяются виниловые мономеры, но не растворяются или не набухают полученные полимеры, и растворимого в органич. р-рителе активатора. Я. К.

66611 П. Получение дисперсий политрифторхлорэтилена. **Шталлер, Фукс, Фриц** (Verfahren zur Herstellung von Dispersionen aus Polytrifluorchloräthylen. Staller Anton, Fuchs Otto, Fritz Hermann) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 935092, 10.11.55

Дисперсии политрифторхлорэтилена получают диспергированием полимера в среде, содержащей производные терпенов и камфоры, также в смеси с другими органич. жидкостями. Напр., 1 *кг* порошкообразного политрифторхлорэтилена, 3 *кг* технич. смеси терпеновых углеводородов, содержащей значительное кол-во кислородсодержащего терпенового соединения и имеющей т. кип. 50—110°/10 *мм*, и 30 *г* тимола перемешивают 4 дня в шаровой мельнице. Частицы диспергированного полимера имеют величину <1μ. Дисперсию наносят на металлич. поверхность краскораспылителем, сушат при обычной или повышенной т-ре и окончательно запекают 15 мин. при 300°. Получают бесцветные, прочные непористые покрытия. Ю. В.

66612 П. Эмульсионная полимеризация винилхлорида (Emulsion polymerization of vinyl chloride) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 162708, 19.05.55

Мономер, содержащий ⩾50 вес.% винилхлорида, полимеризуют при 30—65°, давл. 3,5—10,5 *ати* и pH 4—8. Часть мономера вводят в водн. среду, содержащую на 100 ч. мономера 0,05—0,3 ч. щел. сульфата насыщ. алифатич. соединения с 10—20 атомами С и 0,01—0,1 ч. окисляемого сульфоксисоединения, и в течение всего процесса полимеризации (в вышеуказанных условиях) добавляют разб. водн. р-р, содержащий 0,001—0,01 ч. водорастворимого перекисного инициатора с такой скоростью, чтобы т-ра р-ции менялась не более чем на 2°. Введение р-ра катализатора прекращают в момент падения давления в реакторе в конце р-ции, после чего продолжают полимеризацию еще 15 мин. В течение всего процесса молекулярное соотношение сульфоксисоединения к катализатору поддерживают на уровне ⩾6 : 1. Я. К.

66613 П. Композиции из поливинилхлорида и полисульфоновых смол. Уиклац (Polyvinyl chloride — polysulfone resin compositions. Wicklatz John E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2719139, 27.09.55

Композиция содержит поливинилхлорид и небольшое кол-во сополимера SO_2 с ненасыщ. органич. соединением. А. Ж.

66614 П. Эластичные полимеры. Рейнолдс (Elastomeric polymers. Reynolds Richard J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2725373, 29.11.55

Патентуется бромированный по двойным связям полимер 2,3-дихлор-1,3-бутадиена, содержащий 16—27% брома. А. Ж.

66615 П. Способ получения пластических масс из масел. Пир, Бер (Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Ölen. Pier Mathias, Bähr Hans) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 928011, 23.05.55

Для получения пластмасс полимеры ненасыщ. алифатич. углеводородов нагревают с маслами (М), богатыми ароматич. углеводородами и получаемыми путем термич. обработки нефти, дегтя, продуктов гидрогенизации, расщепления или экстракции угля, дегтя, М или битумов. В качестве исходных в-в применяют: богатые ароматич. углеводородами М, получаемые при дегидрогенизации М, богатых водородом; М, у которых содержание ароматич. углеводородов увеличивают в результате циклизации; ароматизированные М, получаемые путем гидрогенизации дегтя или М под давлением. Содержание ароматич. углеводородов в этих М увеличивают отгонкой фракций, кипящих <200° (или <250°), или избирательным разложением. М нагревают с полимерами при 80—200°, лучше при 120—160°. Исходные ароматич. углеводороды можно предварительно хлорировать или нитровать. Полученное путем гидрогенизации каменного угля под давлением среднее М, кипящее при 200—325°, и газ, содержащий 45% Н (в кол-ве 1 *м*³ на 1 *кг* М), пропускают над активным глиноземом, содержащим 5% молибденовой к-ты, при 640° и 50 *ат* со скоростью 1 *кг* в 1 час на каждый литр объема катализатора. Через каждые 12 час. катализатор регенерируют обработкой кислородом. Из жидкого продукта получают 10% бензина, кипящего до 200°, и 86% среднего М, кипящего при 200—340° и содержащего 90% ароматич. углеводородов. 60 ч. этого М смешивают с 40 ч. поливинилхлорида (характеристич. вязкость 90), массу запрессовывают в формы и нагревают (10 мин., 150°). Получается каучукоподобный материал с высокой прочностью на разрыв. М. А.

66616 П. Легко растворимые в воде препараты на основе поливинилового спирта и способ их получения (Préparations facilement solubles dans l'eau, á base d'alcools polyvinyliques, et procédés pour leur obtention) [Rhodiatoce S. p. A.]. Франц. пат. 1085611, 4.02.55 [Ind. chim. 1955, **42**, № 461, 400 (франц.)]

Для получения легко растворимого в воде порошкообразного поливинилового спирта в поливиниловый спирт нормальной вязкости вводят 0,7—1 ч. пластификатора (глицерина, гликоля или полигликоля). Я. К.

66617 П. Способ производства диаллилфталата и продукты его полимеризации. Ортлиб (Procédé de fabrication de phtalate de diallyle et produits de polymérisation qui en dérivent. Ortlieb Claude) [Verreries de Goetzenbruck Walter Berger & Co. Soc. An.]. Франц. пат. 1075824, 20.10.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 3, 492 (франц.)]

Фталевый ангидрид реагирует с аллиловым спиртом в присутствии кислого катализатора. Я. К.

66618 П. Полимеры α-оксиакриловой кислоты и ее солей. Унру (Alpha-hydroxy acrylic acid polymers, and salts thereof. Unruh Cornelius C.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2728746, 27.12.55

Патентуется полимер в-ва ф-лы $CH_2=C(OH)C(=O)OX$, где X — атом Н, щел. металла или аммонийная группа. А. Ж.

66619 П. Способ каталитической полимеризации акрилонитрила (Procédé de polymérisation catalytique de l'acrylonitrile) [N. V. Kunstzijdespinnererji]. Франц. пат. 1072589, 14.09.54 [Chimie et indistrie, 1955, **74**, № 2, 266 (франц.)]

Концентрацию акрилонитрила (а также и других сополимеризуемых мономеров) в свободном от эмульгаторов водн. р-ре поддерживают постоянной путем энергичного перемешивания р-ра во время полимеризации с р-ром акрилонитрила (и других сополимеризуемых мономеров) в одном или нескольких не смешивающихся с водой органич. р-рителях (насыщ. или ароматич. углеводородах), в которых катализатор полимеризации практически не растворим. Я. К.

66620 П. Полимеризация акрилонитрила в присутствии полимеров N-ацилакриламида и N-ацилметакриламида. Хейгмейер, Перри (Polymerization of acrylonitrile in presence of N-acyl acrylamide and N-acyl methacrylamide polymers. Hagemeyer Hugh J. Jr, Perry Milton A.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2719138, 27.09.55

Для получения смолообразного продукта смесь, содержащую 60—95 вес. ч. акрилонитрила и 5—40 вес. ч. полимера N-ациламида ф-лы $CH_2=C(R)C(=O)N-(R')C(=O)R''$, нагревают в присутствии перекисного инициатора. В ф-ле R—Н или алкил, содержащий 1—4 атома С; R'—Н, алкил (1—4 атома С) или группа ф-лы—C(=O) R''; R'' — алкил, содержащий 1—3 атома С. А. Ж.

66621 П. Продукты, получаемые при полимеризации акрилонитрила в присутствии сополимеров малеинового ангидрида. Колдуэлл (Compositions from polymerizing acrylonitrile in the presence of maleic anhydride copolymers. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2719136, 27.09.55

Способ состоит в том, что смесь, содержащую 55—85 вес.% акрилонитрила и 15—45 вес.% сополимера 1 ч. малеинового ангидрида и 1 ч. стирола (или изопропенилацетата) нагревают в присутствии перекисного инициатора. А. Ж.

66622 П. Простые изоцианатоалкилвиниловые эфиры и их полимеры. Меламед, Эйкок (Isocyanatoalkyl vinyl ethers and polymers. Melamed Sidney, Aycock Benjamin F.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2727020, 13.12.55

Патентуется в-во ф-лы $CH_2=CHOZC(R')(R'')NCO$, где Z — алкилен, содержащий ⩽7 атомов С; R' и R'' — алкил, содержащий ⩽4 атомов С, если Z содержит ⩽2 атомов С и R' и R'' — атомы Н или алкилы, ме-

XUM

нее чем с 4 атомами С, если Z—алкилен, содержащий >2 атомов С. А. Ж.

66623 П. Полимерные N, N'-алкиленуреидоалкилакриламиды и способ их получения аминолизом. Отен, Ханкинс (Polymeric N,N'-alkyleneureidoalkylacrylamides and process for producing them by aminolysis. Auten Robert W., Hankins Elinor M.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2727015, 13.12.55

Смешивают растворимый полимер низшего алкилакрилата и аминоалкилалкиленмочевину ф-лы (O=)CNHANANH$_2$ (A—алкилен с 2—3 атомами С) и смесь нагревают в щел. среде, в результате чего в полимере образуются амидные группы. А. Ж.

66624 П. Производство формованных изделий из полимеров акрилонитрила (Procédé de fabrication d'objets faconnés en polymères d'acrylonitrile) [Soc. Rhodiaceta]. Швейц. пат. 296005, 1.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 229 (нем.)]

Для понижения растворимости полиакрилонитрила, растворяющегося при не слишком высокой т-ре, его обрабатывают в измельченном состоянии, лучше под давлением 0,1—30%-ным водн. CH_2O в течение ≥30 мин. при 10—150°. Ю. В.

66625 П. Получение сульфохлорида полистирола и его производных. Рейнолдс, Каткарт (Preparation of polyvinylbenzene sulfonyl chlorides and derivatives thereof. Reynolds Delbert D., Cathcart John A.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2725368, 29.11.25

Двухфазный процесс получения сульфохлорида полистирола состоит в том, что суспензию сульфированного полистирола в сухом бзл., содержащего 0,5—2 сульфокислотные группы на элементарное звено, обрабатывают PCl_5 при 35—80° до завершения р-ции и выделяют нерастворимый сульфохлорид из реакционной смеси. А. Ж.

66626 П. Полимеризующиеся композиции и полимеры, содержащие аминоэтилакрилат и акрилонитрил. Прайс (Polymerizable and polymerized aminoethyl acrylate-acrylonitrile compositions. Price John A.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2727021, 13.12.55

Композиция содержит акрилонитрил и 1—20% (от веса мономеров) 2-(4-морфолинил)-этилакрилата; получаемый из этой композиции полимер окрашивается кислотными красителями лучше полиакрилонитрила и способен образовывать волокна. А. Ж.

66627 П. Сополимер акрилонитрила и моноаллилового или монометаллилового эфира глицерина. Колдуэлл (Copolymer of acrylonitrile and monoallyl and monomethallyl ethers of glycerine. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2725370, 29.11.55

Сополимер получают из 70—92 вес. % акрилонитрила и 8—30 вес. % моноаллилового или монометаллилового эфира глицерина. А. Ж.

66628 П. Сополимеры трифенилэтилена. Робинсон (Copolymers of triphenylethylene. Robinson Preston) [Sprague Electric Co.]. Пат. США 2725369, 29.11.55

Патентуется сополимер трифенилэтилена и, по крайней мере, одного мономера — N-винилкарбазола, стирола или бутадиена. А. Ж.

66629 П. Способ получения сополимеров (Procédé pour la préparation de copolymeres) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Франц. пат. 1052192, 21. 01. 54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2548 (нем.)]

Сополимеры получают из изомеризующихся жирных масел и стирола или его производных в соотношении 1 : 0,5—1. Масла (льняное, касторовое, соевое или эфиры жирных к-т с другими многоатомными спиртами вместо глицерина) изомеризуют с помощью катализатора (1—5% от масла) и во время изомеризации добавляют стирол. 300 ч. льняного масла и 6 ч. антрахинона нагревают до 200°, и через ~10 час. добавляют 300 ч. стирола. Смесь выдерживают при этой т-ре еще 36 час., несколько охлаждают, добавляют 280 ч. уайт-спирита, отфильтровывают антрахинон и добавляют к р-ру такое же кол-во уайт-спирита. Продукт применяют для получения прозрачных эластичных пленок. М. А.

66630 П. Соли сополимеров малеинового ангидрида, диизобутилена и дивинилбензола. Нидерхаусер (Salts of terpolymers of maleic anhydride, diisobutylene and divinyl-benzene. Niederhauser Warren D.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2725367, 29.11.55

Патентуется соль сополимера из 2—3 молей малеинового ангидрида, 3—2 молей диизобутилена и 0,3—5% (от веса первых двух компонентов) дивинилбензола. А. Ж.

66631 П. Усовершенствование композиций для слоистых изделий. Дей, Лоб (Perfectionnements aux compositions laminées. Day Harold M., Laube Charles G.) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1080358, 8.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1212 (франц.)]

Композиция состоит из ненасыщ. полиэфирной смолы и 15—25% (от веса смолы) алкилиден-*бис*-акриламида ф-лы $R'CH(NHCOC(R)=CH_2)_2$, где R—H или CH_3, а группа R'CH—углеводородный остаток альдегида. Я. К.

66632 П. Способ получения искуственных смол. Кёлер, Пич (Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen. Köhler Rudolf, Pietsch Helmut) [Henkel und Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 931130, 1.08.55

Способ отличается тем, что соединения, содержащие в молекуле, по крайней мере, одно оксациклобутановое кольцо (или смесь соединений, содержащих одно или несколько оксациклобутановых колец) полимеризуют при нагревании в присутствии катализаторов с раскрытием простого эфирного цикла. Для получения смол пространственной структуры используют соединения, содержащие более одного оксациклобутанового кольца. Напр., 580 *г* дихлоргидрина пентаэритрита смешивают с р-ром 370 *г* KOH в 3,5 *л* абс. спирта, р-р кипятят 30 мин. на водяной бане, отфильтровывают KCl, фильтрат извлекают эфиром, сушат Na_2SO_4 и перегоняют в вакууме. 340 *г* сырого перегнанного продукта сублимируют в вакууме, получая 100—120 *г* 2,6-диокса-спиро-3, 3-гептана ф-лы $CH_2OCH_2CCH_2OCH_2$ (I). Остаток перегоняют в вакууме и собирают фракцию 110—130°/4 *мм*, содержащую в основном $CH_2OCH_2C(CH_2OH)(CH_2Cl)$ и $CH_2OCH_2C(CH_2OC_2H_5)(CH_2OH)$ (II). 50 *г* остатка после перегонки полимеризуют при нагревании с 2 *г* $SnCl_2$ при 150—170° в течение 6—8 час., в результате чего получается темная эластичная смола. Аналогично 100 *г* I нагревают до 85—90°, пропуская над поверхностью жидкости ток BF_3 до тех пор, пока в продукте не растворится ~0,5 *г* BF_3. Через несколько часов образуется твердая неплавкая нерастворимая смола. При полимеризации II в присутствии BF_3 образуется вязкая смола, растворимая в ацетоне и не растворимая в эфире. А. Ж.

66633 П. Сополимеры циклических мономерных дисульфидов и ненасыщенных мономеров. Тобольский, Мельцер (Copolymers of cyclic monomeric disulfides and unsaturated monomers. Tobolsky Arthur V., Meltzer Theodore H.) [Thiokol Chemical Corp.]. Пат. США 2728750, 27.12.55

XUM

Для получения сополимеров 1—25 молей ненасыщ. мономера (стирола, бутадиена, метилметакрилата, бутилакрилата, винилхлорида, винилацетата, винилиденхлорида или акрилонитрила) сополимеризуют с 1 молем циклич. дисульфида ф-лы $\overline{S(CH_2)_nZ(CH_2)_mS}$, где Z — атом —O—, —S—, группа —OCH_2O—, —SCH_2S—, —OC_2H_4O—, —CH_2—, —SC_2H_4S—, —(R)CH— и —(R^1) N—; R и R^1—H, алкил, арил, аралкил; *n* и *m* — числа от 1 до 3. А. Ж.

66634 П. Полимеризация окисей олефинов. П р у и т т, Б а д ж е т т, Б л у м ф и л д, Т е м п л т о н (Polymerization of olefin oxides. P r u i t t M a l c o l m E., B a g g e t t J o s e p h M., B l o o m f i e l d R i c h a r d J., T e m p l e t o n J a m e s H.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2706182, 12.04.55

Для получения твердого полимера окиси олефина, содержащей не более 4 атомов С в молекуле, мономер, имеющий эпоксигруппы и содержащий ⩾50 вес.% окиси олефина, смешивают с незначительным, но достаточным кол-вом катализатора, напр. $Fe(OH)_3$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, основного уксуснокислого Fe и смесь нагревают для полимеризации до 40—150°. Ю. В.

66635 П. Полиэфирные смолы. Э л о н и, Р е н ф р у (Polyester resins. A e l o n y D a v i d, R e n f r e w M a l c o l m M.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2728747, 27.12.55

Для получения полиэфирных смол *п*-оксибензойную к-ту нагревают в присутствии трифенилфосфита до тех пор, пока образующийся полимер будет иметь т. размягч. 150—350°. А. Ж.

66636 П. Получение резолов. Х е с с е н (Verfahren zur Herstellung von Resolen. H e s s e n R i c h a r d) [Süd-West-Chemie G. m. b. H. und Richard Hessen]. Пат. ФРГ 911783, 20.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1389—1390 (нем.)]

Из р-ра резола в инертном р-рителе осаждают осадителем смолы и удаляют продукты, имеющие малую скорость образования резита. Р-цию можно вести в 2 стадии так, что выделенные в-ва в дальнейшем могут быть полностью или частично использованы. В качестве р-рителя применяют спирт, а в качестве осадителя — воду. Первоначально выделенные фракции образуют резит с большой скоростью и имеют после отверждения значительно лучшие физ. и хим. свойства, чем последние фракции. Ю. В.

66637 П. Способ получения продукта конденсации фенола с фурфуролом (Procéde de préparation d'un produit de condensation de phénol et de furfural) [N. V. Philips'Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1086667, 15.02.55 [Ind. chim., 1955, **42**, № 461, 400 (франц.)]

Смесь фенола с фурфуролом нагревают при 120—170° в присутствии полиэтиленполиамина. Я. К.

66638 П. Способ получения термореактивных смолообразных продуктов конденсации. Г р ё б е (Verfahren zur Herstellung harzartiger, härtbarer Kondensationsprodukte. G r o e b e F r i t z) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 927174, 2.05.55

Способ получения термореактивных смол из аминов или амидов (мочевины, тиомочевины, меламина, аммелина, гуанидина или дициандиамида) и альдегидов отличается тем, что р-цию их получения проводят в присутствии небольших кол-в амидов или полуамидов поликарбоновых к-т, содержащих в молекуле ⩾3 атомов С. Смесь: 60 ч. мочевины, 161 ч. 37%-ного CH_2O и 1 ч. диамида лимонной к-ты, кипятят с обратным холодильником. Образующийся сиропообразный продукт быстро отверждается при 130°, переходя в неплавкое нерастворимое состояние. Получаемые продукты применяют для пресскомпозиций, в качестве клеев, лаков и литьевых смол. А. Ж.

66639 П. Термореактивные сульфамидные полимеры. П а р к (Thermoset sulfonamide polymers. P a r k H a r o l d F.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2727877, 20.12.55

Патентуется нерастворимый продукт р-ции поливинилсульфамида и метилольного производного органич. соединения, содержащего аминогруппу, способную реагировать с CH_2O с образованием метилольного производного. А. Ж.

66640 П. Способ получения масло- или смолоподобных продуктов конденсации. Х а м а н, Г е й л е н к и р х е н (Verfahren zur Herstellung von öl- oder harzartigen Kondensationsprodukten. H a m a n n K a r l, G e i l e n k i r c h e n W i l l i) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 930414, 14.07.55

Способ отличается тем, что сульфондиамиды, замещ. органич. радикалом и содержащие, по крайней мере, один подвижный атом Н конденсируют с альдегидами, также в присутствии соединений, содержащих ОН-группы спиртового характера. Полимеры применяют для получения пластмасс, лаков, пленок и т. п. 38 вес. ч. N-бутилсульфондиамида, 60 вес. ч. 30%-ного формалина и 6 вес. ч. Na_3PO_4 нагревают 1 час при 80—100°, выпавший продукт р-ции экстрагируют 100 вес. ч. бзл., и после промывки и отгонки бзл. получают 35 вес. ч. желтоватого вязкого масла. Смесь (в вес. ч.) 10 поливинилацетата, 10 полученного масла и 180 этилацетата используют для отливки пленок, обладающих хорошей адгезией. А. Ж.

66641 П. Способ получения полиамидов. Ш л а к (Verfahren zur Herstellung von Polyamiden. S c h l a c k P a u l) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 930286, 14.07.55

Способ получения полиамидов из ди- или полифункциональных эфиров карбоновых к-т и аминов или аминокарбоновых к-т отличается тем, что эфиры карбоновых к-т наряду со сложноэфирными группами содержат по крайней мере частично меркаптоэфирные группы. Применяемые исходные соединения могут также содержать в цепи вторичные или третичные аминогруппы. Меркаптоэфиры аминокарбоновых к-т, используемые для получения полимеров, должны иметь <3 атомов С между функциональными группами. По этому способу можно получать смешанные полимеры, вводя в р-цию лактамы. Напр., 41,75 ч. тетраметилен-*бис*-(γ-аминопропилового эфира) смешивают с 51,73 ч. *бис*-(δ-этилового эфира) монотиотерефталевой к-ты (из хлорангидрида терефталевой к-ты и этилмеркаптида Na, т. пл. 89—90°) и нагревают в токе N_2 80 мин. до 220°, выдерживают при этой т-ре 30 мин. и затем еще 30 мин. при 230°. В конце процесс ведут при давл. 100 *мм* рт. ст. в течение 20 мин. Полимер имеет т. пл. 200—210° и хорошо перерабатывается методом литья под давлением. А. Ж.

66642 П. Способ получения полиамидов (Verfahren zur Herstellung von Polyamiden) [Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 932455, 1.09.55

При получении полиамидов из аминов с двумя или более аминогруппами и дикарбоновых к-т или аминокислот исходные амины применяют в виде солей летучих к-т, разлагающихся в условиях, при которых проводится конденсация, либо солей таких к-т, которые вытесняются к-тами, участвующими в построении полиамидов или же солей к-т, которые с определенными катионами образуют труднорастворимые соли, причем эти катионы вводят в виде окислов, гидроокисей, карбонатов или солей к-т, участвующих в построении полиамидов. Р-цию можно проводить в р-рителях или их смесях, в которых образующаяся соль амина трудно

растворяется. Напр., адипинат Ca вводят в эквимолекулярном кол-ве в водн. р-р сульфата пентаметилендиамина; после нагревания выпадает $CaSO_4$. Аммонийную соль затем выделяют упариванием р-ра или осаждением спиртом. Выделенную соль плавят и конденсируют в течение нескольких часов при 180—300° в отсутствие воздуха, лучше в вакууме. Полученный полиамид пригоден для литья под давлением и для изготовления волокна. М. А.

66643 П. Способ получения полиамидов (Verfahren zur Herstellung von Polyamiden) [Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 933893, 6.10.55

Для получения полиамидов нагревают при 180—300° смесь неорганич. солей диаминов и солей металлов и дикарбоновых к-т в присутствии в-в, способствующих сплавлению, до образования полимера желаемой степени конденсации и полного выпадения побочного продукта — неорганич. соли металла. Напр., нагревают 50 ч. смеси 1 моля адипиновой к-ты и 1 моля солянокислого гексаметилендиамина, 50 ч. крезола и 2 моля едкого натра при 180—300° до образования полимера. Осадок NaCl декантируют или отфильтровывают. А. Ж.

66644 П. Способ получения высокомолекулярных линейных полиамидов. Шлак (Verfahren zur Herstellung hochpolymerer linearer Polyamide. Schlack Paul) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 929151, 20.06.55

Способ отличается тем, что ароматич. *п*-дикарбоновые к-ты, не содержащие изолированного ароматич. ядра, конденсируют с алифатич. или алициклич. диаминами, также в смеси с другими образующими полиамиды компонентами, или же подвергают конденсации первичные продукты взаимодействия ароматич. *п*-дикарбоновых к-т с диаминами. Смесь 10 ч. ε-капролактама, 16,9 ч. соли гексаметилендиамина и терефталевой к-ты (с 2 молями кристаллизационной H_2O) и 12, 5 ч. воды нагревают 1 час при 250° в автоклаве в атмосфере N_2, снимают давление и нагревают еще 5 час. при 270—275°. Получают твердую смолу с т. пл. 248°, не растворимую в горячем спирте; при соотношении 7,5 ч. лактама и 19,8 ч. указанной соли получают смолу с т. пл. 305°. Полимеры применяют для изготовления пленок и волокна. А. Ж.

66645 П. Полимеризация капролактама. Бертолд (Polymerization of caprolactam. Berthold George H.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2727017, 13.12.55

Капролактам нагревают в присутствии производного щел. металла и 2-пирролидона. А. Ж.

66646 П. Способ получения полимеров из N-карбангидридов алициклических α-аминокарбоновых кислот. Мак-Доналд (Verfahren zur Herstellung von Polymer en aus N-Carboanhydriden alicyclischer α-Aminocarbonsäuren. Mac Donald Robert Neal) (E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 933482, 29.09.55

α-Аминокарбоновые к-ты или N-карбоновые эфиры α-аминокарбоновых к-т обрабатывают $SOCl_2$ (I), $COCl_2$ или его производными и образующиеся N-карбангидриды (также в смеси с другими карбангидридами, кол-во которых должно составлять ⩽70% от смеси) полимеризуют при нагревании. Напр., 71,6 *г* 1-аминоциклогексанкарбоновой к-ты смешивают с с 245 *см*³ 2,038 н. NaOH, охлаждают льдом, в смесь вводят в течение 1 часа при перемешивании (из двух капельных воронок) 107,7 *г* $C_6H_5CH_2OC(=O)Cl$ и 122,7 *см*³ 4,076 н. NaOH, перемешивают при 0° еще 2 часа, отфильтровывают, фильтрат четырежды экстрагируют эф. и эфир. р-р нейтрализуют при 0° 49 *см*³ конц. HCl. Осадок промывают холодной водой (до отсутствия Cl^-) и высушивают в вакууме над $CaCl_2$. Выход N-карбобензилокси-1-аминоциклогексанкарбоновой к-ты (II) (т. пл. 154,8—156°) составляет 72,7 *г* (52%). 50 *г* II и 119 *г* I смешивают в перегонной колбе. После окончания выделения SO_2 и HCl (~10 мин.) смесь оставляют стоять при ~20° в течение ночи, отгоняют под вакуумом избыток I и промывают (без доступа влаги) петр. эфиром. Выход сырого N-карбангидрида 1-аминоциклогексанкарбоновой к-ты (III) 27 *г* (88,5%). Для очистки III растворяют в 60 *мл* кипящего CH_2Cl_2, фильтруют и осаждают (на холоду, стояние) петр. эфиром. Выход чистого III (т. пл. 114,8—115,2°) 17,1 *г* (56%). Аналогично получают N-карбангидрид 1-аминоциклогептанкарбоновой к-ты (т. пл. 146—147°) из $COCl_2$ и 1-аминоциклогептанкарбоновой к-ты. 1 ч. III нагревают в токе N_2 при 160°; через 2 мин. начинается выделение CO_2 и жидкий расплав постепенно (через 2 часа) превращается в твердую смолу, не плавящуюся при 400° и растворимую только в конц. H_2SO_4. Конденсацию при 146° можно ускорить добавкой 0,2% тетраметилендиамина. Аналогично получают смешанные полимеры, которые обладают лучшей растворимостью и могут использоваться для получения пленок и волокна. Некоторые из продуктов этого типа не разлагаются при 400°. А. Ж.

66647 П. Способ получения продуктов конденсации из эфиров карбаминовой кислоты и альдегидов. Кёлер (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Carbamidsäureestern und Aldehyden. Köhler Franz) [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 931257, 4.08.55

Для получения смол конденсируют эфиры карбаминовой к-ты или их функциональные производные (напр., моно-, ди- или полиуретаны, β-хлорэтиловый или β-аминоэтиловый эфиры карбаминовой к-ты, продукты конденсации мочевины с многоатомными спиртами) с акролеином или с α-замещ. акролеином и мочевиной, или ее N- или C-замещ. производными, в присутствии нейтр., основных или кислых катализаторов, причем в-ва кислотного характера вводят в р-цию в кол-ве, превышающем каталитическое, напр., в эквимолекулярном. В первой стадии процесс ведут в нейтр. или щел. среде, а во второй стадии — в кислой среде. Смесь (в ч.) 44,8 этилуретана, 30 мочевины, 0,1 CH_3COOH и 8 воды обрабатывают при 40—60° 56 ч. акролеина. Через 30—40 мин. получается бесцветная хрупкая смола, растрескивающаяся при хранении, но которую можно пластифицировать многоатомными спиртами. Продукты используют в качестве клеев, прессматериалов, для пропиток и покрытий. А. Ж.

66648 П. Кремнийорганические соединения из ацетона и трихлорсилана. Хейзелвуд (Organosilicon compounds from acetone and trichlorosilane. Hazelwood Robert N.) [McGraw Electric Co]. Пат. США 2727880, 20.12.55

Для получения полимера смешивают трихлорсилан с ацетоном в мол. соотношении 1—1,5 при ~20° и смесь оставляют стоять до образования геля. А. Ж.

66649 П. Термореактивные полисилоксаны, содержащие производные олова в качестве катализатора. Мак, Паркер (Heat hardenable siloxane polymers with tin catalyst. Mack Gerry P., Parker Emery). Пат. США 2727875, 20.12.55

Композиция состоит из водн. эмульсии термореактивной кремнийорганич. смолы, содержащей >1, но ⩽2 углеводородных радикалов у каждого атома Si, и катализатора отверждения, растворенного в водн. фазе; последний представляет собой продукт присоединения $Sn(OH)_2$ к алифатич. оксикислотам (содержа-

щим, по крайней мере, одну OH-группу и одну COOH-группу) или к щел. и аммонийным солям этих к-т. Кол-во катализатора таково, что содержание Sn составляет 0,1—10 вес. % от полимера. А. Ж.

66650 П. **Смолы на основе дикарбоновых кислот** (Resins from dicarboxylic acids) [National Research Development Corp.]. Австрал. пат. 165479, 20.10.55

Смесь 1—4 моля янтарной к-ты, 1—9 молей себациновой к-ты и кремнийорганич. соединений, имеющих свободные OH-группы, нагревают до образования смолы. В качестве кремнийорганич. соединений используют силанолы, содержащие 2 или 3 OH-группы, или их смеси с многоатомными спиртами. Б. К.

66651 П. **Усовершенствование в области силоксано-эпоксидных смол. Раунер** (Perfectionnements aux résines silicones-époxides. Rauner Lawrence A.) [Dow Corning Corp.]. Франц. пат. 1080999, 15.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1212—1213 (франц.)]

Смола содержит 2—98 вес.% растворимого в толуоле полиорганосилоксана, имеющего более 1, но менее 1,7 органич. радикала (алкил, алкилен, содержащий ⩾5 атомов C или моноциклич. арил) на 1 атом Si и 98—2 вес. % продукта р-ции эпоксидной смолы (с эквивалентным весом 90—120) с жирной к-той, имеющей ⩾8 атомов C, при соотношении 0,4—0,6 моля к-ты на 1 *г-экв* эпоксидной смолы. Я. К.

66652 П. **Композиция на основе полиорганосилоксанов для придания гидрофобных свойств кирпичной кладке. Басс** (Water repellent treatment for masonry and siloxane composition. Bass Shailer L.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2706723, 19.04.55

Композиция для гидрофобизации кирпича содержит два компонента (I и II). Для получения I используют перегоняющиеся побочные продукты, получаемые при взаимодействии CH_3Cl и Si при т-ре 200—500° и имеющие более высокую т-ру кипения, чем $(CH_3)_2SiCl_2$. Эти продукты алкоксилируют первичным или вторичным низшим алифатич. спиртом, взятым в кол-ве 30 мол. % от содержания гидролизуемого хлора в алкоксилируемом продукте. Продукты алкоксилирования частично гидролизуют водой, кол-во которой, по крайней мере, эквивалентно разности между содержанием гидролизуемого хлора в исходном и алкоксилированном продукте, но недостаточно для омыления 70 мол. % всех гидролизуемых групп. Конечный продукт гидролиза содержит 20—50 вес. % алкоксигрупп. II представляет собой продукт р-ции гидрозоля SiO_2 с кремнийорганич. соединением (или их смесью), содержащим 1—3 алкильных или моноциклич. арильных радикала, непосредственно связанных с атомом Si. Такими соединениями могут быть органохлорсиланы, органоалкоксисиланы или органосилоксаны. Продукт р-ции растворим в ксилоле и имеет среднюю степень замещения атомов Si органич. радикалами, равную 0,7—1,4. Композиция для гидрофобизации содержит до 100% II от веса I. А. Ж.

66653 П. **Продукт взаимодействия перхлорметилмеркаптана со стиролом. Хорст** (Reaction product of perchloromethyl mercaptan and styrene. Horst William P. ter) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2696502, 7.12.54

Эквимолекулярные кол-ва стирола и перхлорметилмеркаптана нагревают в р-ре бзл. при 80-90° в присутствии перекиси бензоила. А. Д.

66654 П. **Получение полимеров, содержащих титан. Бойд** (Preparation of titanium polymers. Boyd Thomas) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2727918, 20.12.55

Титанат ф-лы $TiCl_n(OR)_{4-n}$ растворяют в безводн. органич. р-рителе, взятом в кол-ве ⩾3 молей на 1 моль титаната; отдельно готовят смесь воды с органич. р-рителем, который способен растворять ⩾5 вес. % воды и смешиваться с р-рителелем для титаната. Эту смесь, которая должна содержать ⩽5% воды, медленно вводят в р-р титаната при сильном перемешивании и в присутствии безводн. NH_3 (также первичных или вторичных аминов), взятого в кол-ве ⩾1 моля на 1 моль связанного в титанате хлора. Общее кол-во вводимой воды составляет 0,5—1,5 моля на 1 моль титаната. Реагирующие в-ва разбавлены р-рителем до таких конц-ий, при которых исключается выпадение TiO_2. В ф-ле R — алкил, арил, аралкил, алкенил или аралкенил и n — целое число от 1 до 2. А. Ж.

66655 П. **Способ переработки кератина и выделение продуктов, пригодных для приготовления искусственных масс** (Verfahren zur Gewinnung von zur Kunstmassenherstellung geeigneten Keratinbestandteilen) [J.-S. Anitil]. Пат. ФРГ 887946, 27.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 10604 (нем.)]

Способ переработки кератина в целях приготовления искусств. масс отличается тем, что в-ва, содержащие кератин, переводят в р-р механич. или хим. путем, напр., в водн.-щел. р-ре при нагревании с последующим размельчением в дробилке. Н. Ф.

66656 П. **Способ получения термопластичных масс из каменноугольного пека. Иг, Венсан** (Procédé pour l'obtention de masses thermoplastiques à partir de brai de goudron de houille. Hugues François, Vincent Robert) [Gaz de France (Service National)]. Франц. пат. 1081717, 22.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1213 (франц.)]

Продутый каменноугольный пек (обработанный в жидком состоянии дегидрирующим газом) смешивают при нагревании с каменноугольным маслом и нагревают еще 1 час. Я. К.

66657 П. **Окрашенные композиции, содержащие поливинилхлорид. Лейстнер, Кнепке** (Colored composition of vinyl chloride resins. Leistner William E., Knoepke Olga H.) [Argus Chemical Lab., Inc.]. Пат. США 2725365, 29.11.55

Композиция содержит поливинилхлорид и Ni-соль диметилглиоксима в качестве красителя. А. Ж.

66658 П. **Стабилизированные сополимеры акрилонитрила. Слоком, Уэсп** (Stabilized acrylonitrile copolymers. Slocombe Robert J., Wesp George L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2719140, 27.09.55

Продукт представляет собой сополимер, полученный из 20—100% акрилонитрила и до 80% другого моноолефинового мономера и содержит в тонкодиспергированном виде 0,01—10% алкилмалеината Mg, алкильная группа которого имеет 1—14 атомов C. А. Ж.

66659 П. **Растворители для политрифторхлорэтилена. Фукс, Шталлер, Шефф** (Lösungsmittel für Polytrifluorchloräthylen. Fuchs Otto, Staller Anton, Schäff Rudolf) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 926163, 7.04.55

Для получения р-ров высокополимерного политрифторхлорэтилена применяют 1,1,2,2-тетрафтор-3,3,4,4-тетрахлорциклобутан самостоятельно или в смеси с другими органич. соединениями, содержащими в молекуле не менее одной алкильной, алкоксильной, трифторметильной группы, атома Cl или одновременно несколько подобных групп. М. А.

66660 П. **Растворители для политрифторхлорэтилена** (Solvants pour le poly-trifluoro-chloro-éthyléne) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Bruning]. Франц. пат. 1085916, 8.02.55 [Ind. chim., 1955, 42, № 461, 396 (франц.)]

XUM

В качестве р-рителя для политрифторхлорэтилена патентуется 1,1,2,2-тетрафтор-3,3,4,4-тетрахлорциклобутан. Я. К.

66661 П. Растворы и набухшие массы политрифторхлорэтилена (Solutions et masses gonflées de polytrifluoro-chloréthylène) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning.]. Франц. пат. 1080270, 8.12.54 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 105 (франц.)]

В качестве р-рителей и агентов набухания для политрифторхлорэтилена применяют кислородсодержащие производные ментана из группы терпенов и камфоры и типа спиртов, альдегидов, кетонов, простых или сложных эфиров. Я. К.

66662 П. Усовершенствования в области пластмасс (Perfectionnement aux matiéres plastiques) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1081807, 23.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1212 (франц.)]

Для дестатизации поливинилхлорида и полиэтилена, на поверхности пластика получают in situ путем разложения (напр., с помощью хлорсульфоновой к-ты) слой углерода, снижающий поверхностное сопротивление. Я. К.

66663 П. Использование пробкового слоя для изменения текучести термореактивных фенолформальдегидных смол в композиции, содержащей лубяные волокна коры. Херитидж (Use of cork as a flow modifier in thermosetting phenol-formaldehyde molding compounds containing the bast fiber of bark. Heritage Clark C.) [Weyerhaeuser Timber Co.]. Пат. США 2697082, 14.12.54

Термореактивная пресскомпозиция состоит из продукта р-ции термореактивной фенолформальдегидной смолы и превращенных в порошок лубяных волокон коры хвойных деревьев. Соотношение формальдегида и фенола в смоле >1,4 : 1. Метилольные группы смолы реагируют с компонентами коры, образуя в смоле поперечные связи. Композиция содержит также измельченный пробковый слой коры хвойных деревьев, влияющий на текучесть композиции. Б. К.

66664 П. Термореактивные пресскомпозиции, содержащие компоненты коры. Херитидж (Thermosetting molding compounds comprising bark components. Heritage Clapk C.) [Weyerhaeuser Timber Co.]. Пат. США 2697081, 14.12.54

Термореактивная пресскомпозиция состоит из продукта р-ции смеси превращенных в порошок лубяных волокон коры хвойных деревьев и термореактивной фенолформальдегидной смолы. Молярное отношение формальдегида и фенола в смоле >1,4 : 1 и увеличивается с увеличением содержания коры, в которой находятся значительные кол-ва фенольных соединений, реагирующих с метилольными группами смолы. Б. К.

66665 П. Пластифицированные таблетки из термопластичного материала и способ их изготовления. Секкел (Plasticized pellet of thermoplastic material and process of making same. Seckel Peter H.) [Richard A. Fisch]. Пат. США 2714076, 26.07.55

Способ изготовления таблеток из термопластичного материала, равномерно пропитанных пластификатором, состоит в том, что мелкоизмельченный термопласт смешивают с жидким пластификатором, при т-ре ниже т-ры плавления термопласта и при той же т-ре формуют таблетки, которые затем нагревают при т-ре, близкой к т-ре плавления непластифицированного термопластич. материала. При нагревании таблеток пластификатор диффундирует в толщу материала, и после охлаждения на поверхности таблетки образуется твердая скорлупа. Кол-во пластификатора берется таким, чтобы частицы термопластичного материала полностью абсорбировали его и имели на поверхности слой пластификатора. Б. К.

66666 П. Пресскомпозиции, содержащие для предотвращения прилипания и загрязнения окиси щелочно-земельных металлов и буру. Херитидж (Molding compounds comprising alkaline earth metal oxide and borax as sticking and staining preventives. Heritage Clark C.) [Weyerhaeuser Timber Co.]. Пат. США 2697083, 14.12.54

Термореактивная пресскомпозиция состоит из продукта р-ции смеси превращенных в порошок лубяных волокон коры хвойных деревьев, термореактивной фенолформальдегидной смолы и смеси (в % от веса композиции) 0,5—1 буры и 1—5 окислов щел.-зем. металлов. Молекулярное отношение формальдегида к фенолу в смоле > 1,4:1 и увеличивается с повышением содержания коры, в которой находятся значительные кол-ва фенольных соединений, реагирующих с метилольными группами смолы. Б. К.

66667 П. Способ получения формованных изделий для зубных протезов. Шнелль, Беккер (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Zahnersatz. Schnell Hermann, Becker Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 930656, 21.07.55

Пластичную смесь, содержащую жидкие полимеризующиеся соединения, растворимые или набухающие в них сополимеры метилметакрилата с бутадиеном, содержащие ⩽40 вес. % бутадиена и катализатор полимеризации, формуют и полимеризуют под действием тепла и давления. В качестве жидких полимеризующихся соединений могут применяться соединения, содержащие в молекуле более одной двойной связи, самостоятельно или в смеси с другими виниловыми соединениями. Кроме сополимеров бутадиена, в смесь могут входить обычно применяемые высокомолекулярные соединения. Из 830 вес. ч. метилметакрилата и 170 вес. ч. бутадиена получают эмульсионный порошкообразный сополимер с содержанием 25,5% О. Смесь 12,5 вес. ч. этого сополимера, 4,5 объемн. ч. метилметакрилата, 0,5 объем. ч. этиленгликольдиметакрилата и 0,2 вес. ч. перекиси бензоила помещают в гипсовую форму и полимеризуют под давлением 30 мин. при 70° и 1 час. при 100°. Получается прозрачный, бесцветный, упругий продукт. М. А.

66668 П. Способ лучшего связывания наполнителя с волокнистым материалом. Эванс, Лич, Милс (Process for improving retention of fillers in fibrous material. Evans John Gwynant, Leach James Harry, Meals William Salkeld). Пат. США 2710816. 14.08.55

Для лучшего связывания гидрофильного неволокнистого полимерного органич. наполнителя с волокнистым материалом, последний обрабатывают гидрофильным наполнителем и продуктом присоединения бисульфита щел. металла к мономерным ароматич. или алифатич. моно-, ди- или триизо- или изотиоцианатом и нагревают для разложения продукта присоединения. Указанные цианаты могут содержать моноциклич. ароматич. радикал, имеющий ⩽7 атомов С, или же алифатич. радикал, который содержит ⩽10 атомов С, исключаются алифатич. моноизо- или моноизотиоцианаты, углеводородная цепь которых имеет ⩽8 атомов С. Б. К.

66669 П. Слоистые материалы или покрытия из фторзамещенного полиэтилена. Панагросси, Хаусер (Lamination or coating of fluorine-substituted polyethylenes with or on other substances. Panagrossi Ahmed, Hauser Ray L.) [The Connecticut Hard Rubber Co.]. Пат. США 2705691, 5.04.55

Патентуется слоистый пластик из фторзамещ. полиэтилена и вулканизованной резины на основе сополи-

мера изобутилена с изопреном или бутадиеном. Оба составляющих слоя представляют собой тонкие пленки. Напр., на пленку из бутил-каучука наносят слой грунта из политетрафторэтилена и бутил-каучука и на этот грунт — пленку из политетрафторэтилена. С. Ш.

66670 П. Гибкий листовой материал и метод его получения. Нелсон, Панчери (Flexible sheet material and method. Nelson Harold T., Pancheri Raymond A.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2705690, 5.04.55

Гибкий листовой материал, применяемый для обивки мебели и других целей, состоит из листовой пластифицированной виниловой смолы, напр. из полимера или сополимера винилхлорида, и имеет на поверхности наружный слой из смеси (в %) 20—50 полиэтилметакрилата, 30—40 полиметилметакрилата и 10—50 виниловой смолы, содержащий кремнийорганич. жидкость или растворимый кремнийорганич. каучук. Кол-во жидкости или каучука составляет соответственно 1,2—4% и 0,3 —1% от смеси смол. С. Ш.

66671 П. Улучшенные термопластичные композиции. Сол, Шарп (Perfectionnements aux compositions thermoplastiques. Saul Walter, Sharp Frank) [Soc. An. des Pneumatiques Dunlop]. Франц. пат. 1032978, 7.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10606 (нем.)]

Масса для полов и стен содержит одну или несколько растворимых смол (кумаронинденовые или кумаронстироловые смолы, также в смеси с другими плавкими, напр., нафталиньформальдегидными смолами), наполнители, продутые масла и термопластичный пленкообразующий материал, образующий армирующую структуру (поливинилхлорид или его сополимеры с винилиденхлоридом или винилацетатом). Смешивают (в вес. ч.) 11 кумаронинденовой смолы, 11 нафталинформальдегидной смолы, 1 сополимера винилхлорида и винилиденхлорида (80 : 20), 1 трикрезилфосфата, 1,5 продутого касторового масла, 2 дутрекса (ароматич. нефтяной экстракт), 38 асбеста, 28,5 порошкообразного известняка и 6 пигмента. Смесь нагревают в мешателе Бенбери 5 мин. при 130—140° и развальцовывают в пластины. Ю. В.

66672 П. Покрытия для полов и стен. Рунте, Магдалинский (Verfahren zur Herstellung von Fußboden- oder Wandbelägen. Runte August, Magdalinski Friedrich) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 886292, 13.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2514 (нем.)]

Полы или стены покрывают смесью наполнителей и водного раствора (эмульсии или дисперсии) продукта конденсации мочевины с формальдегидом, в котором коллоидно диспергирован не растворимый в воде органич. пленкообразователь: поливинилацетат, полиакриловые эфиры, поливинилхлорид или некоторые мономеры, сложные или простые эфиры целлюлозы. Материал наносят штукатурным инструментом. Ю. В.

66673 П. Листовой материал для гидроизоляции. Альдингер (Folie zur Isolierung gegen Feuchtigkeit. Aldinger Paul). Пат. ГДР 8037, 20.09.54

Способ получения листового материала для гидроизоляции из необработанного картона, джутовой ткани, волокна, пластмасс и т. д., пропитанных или покрытых изоляционной массой, отличается тем, что применяемая масса содержит ~70% каучука и ~30% смол и пластификаторов, напр. битумов, пеков, синтетич. смол или масел. После нанесения массы листы покрывают мукой или мелкой крошкой из НК или СК. С. Ш.

66674 П. Получение окрашенных изделий, особенно надписей из отверждаемых порошкообразных искусственных смол. Виндгассен (Verfahren zur Herstellung farbig gemusterten Gegenständen, insbesondere Schriftbildern, aus härtbaren Kunstharzpreßstoffen in Pulverform. Windgassen Erich). Пат. ФРГ 903668, 8.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 706 (нем.)]

В углубление, образующее рисунок на изделии, запрессовывают порошок из отверждаемой искусств. смолы другого цвета, так что он выступает над поверхностью изделия; смолу затем отверждают. Можно также заполнить плоские выемки рисунка на готовом предмете порошком искусств. смолы другого цвета, которую затем подвергнуть отверждению. Ю. В.

66675 П. Негорючая композиция на основе сополимера алкенилбензола (Perfectionnements relatifs à une composition d'un copolymere d'alkénylbenzène s'éteignant d'elle-même) [The Dow Chemical Co.]. Франц. пат. 1079654, 1.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 653 (франц.)]

Пенопласт состоит из 95—97 вес. % сополимера, содержащего 75—90% стирола и 10—25% α-метилстирола, 3—5 вес. % 1,2,3,4-тетрабромбутана и при необходимости пигментов и наполнителей. Композиция не темнеет под действием света и гаснет при действии пламени. Я. К.

66676 П. Способ получения катионообменных смол. Вуд (Verfahren zur Herstellung von Kationenaustauschern. Wood William) [Permutit Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 930415, 14.07.55

Для получения катионообменных в-в исходные смолы, содержащие ароматич. радикалы (напр., углеводородные смолы, винилароматич. полимеры, сополимеры стирола и дивинилбензола или других сшивающих агентов) обрабатывают тригалогенидом фосфора (PX_3) в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса, продукт р-ции гидролизуют и окисляют. Молекулярные соотношения смолы, PX_3 и катализатора составляют соответственно 1 : 3 : 1. Напр., 25 *г* сополимера, из 90% стирола и 10% дивинилбензола (полученного с перекисью бензоила) дают набухнуть в 50 *г* тетрахлорэтана, добавляют 33 *г* безводн. $AlCl_3$, нагревают до 70°, вводят 100 *г* PCl_3 и нагревают 4 часа при 70°. После отгонки избытка PCl_3 и р-рителя добавляют р-р 37 *г* брома в 50 *г* тетрахлорэтана, перемешивают 30 мин., отфильтровывают и промывают смолу ацетоном и водой. А. Ж.

66677 П. Катиониты и способ их получения. Квитман, Еникке, Гёцман, Веге (Échangeurs de cations et leur préparation. Quitmann Henry, Jaenicke Wilhelm, Götzman Karl, Weege Anne-Marie) [Chemische Fabrik Budenheim A.-G.]. Франц. пат. 1083835, 12.01.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 96 (франц.)]

Альдегиды конденсируют с кислыми эфирами H_3PO_4 и ароматич. моно- или полиоксисоединениями. Я. К.

66678 П. Клеевая композиция для приклейки политрифторхлорэтилена к металлу. Фишер (Adhesive composition for bonding polyperfluorovinyl chloride to metal. Fischer William K.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2710821, 14.06.55

Способ приклейки пленки из политрифторхлорэтилена к металлич. поверхности состоит в том, что на склеиваемые поверхности наносят р-р клея, удаляют р-ритель испарением и нагреванием клеевой пленки и спрессовывают склеиваемые поверхности. Клей состоит из модифицированного малеиновым ангидридом каучукоподобного сополимера, бутадиена с акрилонитрилом, 10—65 вес. % (от сополимера) полихлорпрена и 75—100 вес. % (от сополимера) дегидрабиетиновой к-ты. Все компоненты растворяют в летучем органич. р-рителе; полученный клей содержит 10—40 вес. % смол. Модифицированный сополимер получают при на-

гревании смеси сополимера бутадиена с акрилонитрилом с малеиновым ангидридом (1—50 вес. % от сополимера) и ингибитором радикальной полимеризации (1—10 вес. % от сополимера) при т-ре 150° до завершения реакции. Б. К.

66679 П. Смола для склеивающей при нагревании липкой ленты. Жермен (Heat-sealable splicing tape resin and process of preparing same. Germain L. M.) [Shawinigan Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 694463, 22.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1188 (нем.)]

550 *г* поливинилацетата (I) растворяют в 450 *г* CH_3OH и обрабатывают р-ром 25 *г* NaOH в 790 *г* CH_3OH. Через 15 мин. алкоголиз заканчивается и получается поливиниловый спирт, содержащий 60% I, который разбавляют 27 *г* глицерина и 74 *г* воды до конц-ии 25%. Из р-ра отливают пленку, предназначаемую для склеивания газетной бумаги. Ю. В.

66680 П. Способ улучшения клейкости липкой ленты. Иэрр (Method of improving adhesive characteristics of adhesive tape and resultant article. Huerre Jean B.). Пат. США 2728687, 27.12.55

Способ получения липкой ленты (пластыря) с хорошей клейкостью и не раздражающей человеческую кожу состоит в том, что на одну сторону основы наносят смесь (в вес. ч.) 700—900 поливинилацеталя, 1000—1200 сополимера изобутилена со стиролом, 900—1050 пластификатора и 200—300 инертного наполнителя и полученную ленту затем прикатывают к гладкой полированной поверхности так, чтобы при последующем использовании ленты в качестве пластыря она могла бы легко приклеиваться к коже при миним. давлении. А. Ж.

66681 П. Способ соединения термопластичного листового материала. Майнер, Кларк (Method for joining thermoplastic sheet material. Miner Samuel S., Clark Edward H.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2698273, 28.12.54

Для соединения термопластичного материала, имеющего резкую точку плавления, складывают соединяемые поверхности и нагревают в месте соединения до т-ры значительно большей т-ры размягчения, что вызывает сплавление и образование монолитного шва. Участки, находящиеся рядом с местом соединения, охлаждают значительно ниже т-ры размягчения. При соединении, к нагреваемым и охлаждаемым участкам прилагают до начала плавления материала гидравлич. давление и поддерживают его пока соединяемые участки не охладятся ниже точки размягчения. Б. К.

См. также: Полимеризац. смолы: процесс полим-ции 65159, 65160, 65162, 65163, 65165, 65168, 65170; методы исслед. 65132, 65143, 65144; св-ва 65136; применение полимеризац. смол 66421, 66931, 66960—66962, 67237, 67238, 67280, 67397. Конденсац. смолы: получение 66686, 66687, •66691; методы исслед. 65139, 65383; св-ва 65146, 65152; применение конденсац. смол 66422, 66280, 66735. Кремнийорганич. соед. 64986, 66989. Пластификаторы 66184. Промежуточ. продукты 66167, 66177

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

66682. Классификация и номенклатура лаков и эмалевых красок. Якубович С. В., Рубинштейн Б. Л., Стандартизация, 1955, № 5, 37—44

В целях унификации лакокрасочных материалов и облегчения их разумного использования предлагается единая классификация лаков (Л), в основу которой положено деление Л по их составу, т. е. основному пленкообразующему — смоле. Это предопределяет их эксплуатационные свойства и учитывает перспективы развития лакокрасочной пром-сти. Все Л разделены на 4 рода: I — на натуральных смолах и их препаратах, II — на синтетич. конденсационных смолах, III — на синтетич. полимеризационных смолах, IV — на эфирах целлюлозы. Предусмотрен также V род — смешанные лаки. Род делится на классы по основной смоле и обозначается буквенным индексом (напр., Кф — канифоль). Класс делится на 10 типов. На основе приведенной классификации разработана единая номенклатура Л в зависимости от их применения, т. е. по потребительскому признаку или назначению. Б. Б.

66683. Обозначение состава лакокрасочных материалов. Фламм (L'arithmétique et la logique dans la formulaion anglo-saxonue. Flamm M. A.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 10, 893—897 (франц.)

Обсуждается вопрос целесообразности принятого в Англии и США способа обозначения состава лакокрасочных материалов в смешанных единицах: жидкие в-ва в объемных единицах, а сухие — в весовых. Неудобство существующей системы состоит в трудности, происходящей при пересчете рецептуры материалов с целью установления их состава; целесообразность заключается в том, что в практической работе, при расчете заполнения аппаратуры или тары, исчисление продукции в объемных единицах удобно. Н. А.

66684. Теория высокомолекулярных соединений и явление сморщивания пленок. Баррелл (High polymer theory of the wrinkle phenomenon. Burrell Harry), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 10, 2233—2237 (англ.)

Получение морщинистых узоров на пленках лаков, содержащих высоконепредельные тунговое или ойтисиковое масла, объясняется быстрой полимеризацией последних с образованием плотной высокополимерной части, которая набухает в незаполимеризованной мономерной жидкой части. При этом в результате расширения геля происходит образование складок — морщин. Рисунок складок зависит от ряда факторов: состава лака, толщины слоя и т-ры сушки. Увеличение жирности лака, небольшие добавки канифоли, нитроцеллюлозы или гильсонита, оксидированное тунговое масло или алкиды, большие кол-ва сиккатива, легколетучие р-рители, нанесение тонким слоем и сушка при 180° (без предварительной выдержки на воздухе) обеспечивают получение мелких морщин. Крупные морщины получаются при введении больших кол-в смол, оксидированных масел: льняного или периллового, низкокипящих р-рителей, уменьшенных кол-в сиккатива, при нанесении толстым слоем и сушке при 110° после предварительного высыхания на воздухе. Введение очень больших кол-в смол препятствует образованию морщин. К. Б.

66685. Нефтяные разбавители для лакокрасочной промышленности. Риттерсхаусен (Petroleum thinners for the paint industry. Rittershausen E. P.), Paint and Varnish Prod., 1955, 45, № 3, 25—29 (англ.)

Приведены свойства основных разбавителей, применяемых в лакокрасочной промышленности. К. Б.

66686. Синтетические полимеры для лаков и покрытия на их основе. Лазарев А. И., Успехи химии и технологии полимеров. Сб. I. М., Госхимиздат, 1955, 85—99

Обзор полимеров для произ-ва лаков и клеев, которые могут быть получены из продуктов переработки каменного угля, нефти и растительного сырья. Библ. 20 назв. Б. Ш.

66687. Меламиновые смолы в промышленности лаков, красок и пластмасс. Шёйфлер (Melaminharze in der Lack-und Kunststoffindustrie. Scheu-

fler W.), Dtsh. Farben-Z., 1954, **8**, № 2, 53—57 (нем.)

Рассматривается механизм образования меламиноформальдегидных смол (I). Улучшенные свойства I по сравнению с мочевинными объясняются тем, что метилоламидные группы в I связаны непосредственно с атомом С в кольце, а в мочевинных (принимая их структуру по Марвелу) —через СО-группу с атомом N в кольце. Бутанолизированные I в смеси с алкидными применяются в нежелтеющих лаках и эмалях горячей сушки для автомобилей и с кислотными отвердителями — в лаках для дерева. Отмечается возможность получения покрытия горячей (220°) сушки, стойкого к кипящим р-рителям: хлорэтилену или толуолу, к воде, щелочам и к-там, путем смешения смол: «Marrenal NP» и «Alkydal ST». Соотношения не указаны. К. Б.

66688. **Термостойкие полиорганосилоксановые покрытия. Хедлунд** (High temperature silicone finishes. Hedlund Robert C.), Jyle Scient. Mag., 1955, **30**, № 3, 18—20, 22 (англ.)

Описано применение термостойких полиорганосилоксановых покрытий с температуростойкостью 415—540° для окраски нагревательных устройств (печей, выхлопных труб и т. п.) и для изготовления панельных нагревателей до т-р 260°. А. Ж.

66689. **О некоторых специальных формальдегидных смолах. Сюпрен** (Sur quelques résines formoliques speciales. Suprin G.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 3, 55 (франц.)

При конденсации формальдегида с углеводородами (нафталином и ксилолом) получают термопластичную смолу с т. капл. 50—100° под торговым названием «Gedon», напоминающую канифоль или кумароновую смолу. Эта смола исключительно устойчива к действию к-т и оснований, даже при их высоких конц-иях. Она может применяться как защитное покрытие. Наносится на поверхность в виде лака или футеровочной массы. Смола растворяется в ароматич. углеводородах, трихлорэтилене, CCl_4, $CHCl_3$, CS_2 и фталевых эфирах, полностью совмещается с кумароноинденовыми смолами и канифолью. При нагревании с льняным маслом до 300° в присутствии воздуха полностью в нем растворяется, причем получается спец. лак, который можно окрашивать или добавлять к нему алюминиевую пудру и наносить по цементу. Т. Ф.

66690. **Модифицированные алкидные смолы с высоким содержанием фталевых эфиров. Сообщение I. Нану, Бургермейстер** (Răşini alchidice modificate, cu continut mare de ester ftalic. Nota I. Nanu I., Burgermeister R.), Studii si cercetări ştiint. Acad. RPR. Baza Timişoara, 1955, I, № 1—4, 67—78 (рум.; рез. русс., франц.)

В результате исследования методов синтеза модифицированных жирными к-тами глифталевых смол с высоким содержанием фталевых эфиров установлено, что наиболее целесообразно при синтезе их исходить из моноглицеридов. Для расчета рецептур компонентов р-ции предложено пользоваться «числом жирных к-т», т. е. числом *г* жирных к-т, приходящихся на 100 *г* смолы. Л. П.

66691. **Пластифицированная, водорастворимая, термореактивная фенольная смола (марки R. C. J. «гидрофен») для покрытий горячей сушки.**— (R. C. I's plasticised water-soluble heat-hardening phenolic resin for industrial baking finishes.—), Austral. Plastics, 1954, **10**, № 107, 31—33 (англ.)

Описана лаковая смола (Hydrophen 6100), состоящая из фенольных спиртов, пластифицированных относительно высокомолекулярными в-вами. Состав смолы не указан. Б. Б.

66692. **Целлюлоза и ее производные. Спонсел** (Cellulose and its derivatives. Sponsel K.), Paint, Oil and Colour J., 1955, **128**, № 2967, 476—478 (англ.)

Описано получение, свойства и применение эфиров целлюлозы для промышленных лаков и красок. Наиболее распространенными сложными эфирами являются: нитроцеллюлоза, входящая в состав покрытий для металлов, дерева, кожи, бумаги, образующая композиции с алкидными, меламиновыми, фенольными смолами; ацетилцеллюлоза — более теплостойкая и менее горючая, применяется для покрытия самолетов, кабелей, моторов, алюминия, меди, бронзы, тканей и пр. Также применяются пропионат, ацетобутират целлюлозы и кротилцеллюлоза. Из простых эфиров наиболее распространены: бензил-, этил-, метил-, оксиэтилметил-, карбоксиметил-, оксиэтилцеллюлоза. Бензилцеллюлоза применяется для покрытия днищ кораблей, хранилищ для жидкого топлива и питьевой воды, кабелей; этилцеллюлоза—для покрытия нагревателей, радиаторов, бумаги, кожи, ткани, для изготовления печатных красок, кабельных лаков. Диметилцеллюлоза добавляется к цементу, извести для улучшения адгезии. Триметилцеллюлоза, не растворимая в воде (так же как растворимые — оксиэтилметил-, оксиметил-, карбоксиметилцеллюлоза), применяется как уплотняющий компонент эмульсионных красок для печатания на тканях, для приготовления отделок, политур, клеевых красок, пластырей, клеев для обоев вместо крахмала. Б. Б.

66693. **Заменители дефицитных материалов для защитных покрытий Гундерман** (Schwarzanstriche unter besonderer Berucksichtigung der Einsparung von Mangelrohstoffen. Gundermann E.), Chem. Technik, 1953, 5, № 11, 641—647 (нем.)

Показано, что масла, пек и воск буроугольной смолы, а также отходы (кубовые остатки) произ-ва синтетич. жирных к-т могут заменить каменноугольный пек и битум в качестве материалов для защитных покрытий. И. Н.

66694. **Стабильность поливинилацетатных эмульсионных красок при замерзании и оттаивании. Флетчер, Мейн** (The freeze-thaw stability of polyvinyl acetate emulsion paints. Fletcher A. C., Mayne J. E. O.), Paint Manufact., 1955, **25**, № 3, 116—118, 124 (англ.)

Исследовалось влияние природы эмульгаторов и стабилизаторов, применяющихся при изготовлении эмульсий поливинилацетата (ПВА), величины частиц полимера и его мол. веса, кол-ва и типа пластификаторов, смачивающих и диспергирующих агентов, употребляемых при изготовлении пигментных паст, а также отдельных добавок на частичное агрегирование и полное выпадение связующего из эмульсионных красок на ПВА при замерзании и оттаивании. Испытания проводились путем попеременной выдержки красок при —33° в течение 20 час. и при $\sim$20° в течение 4 час. Установлено, что для обеспечения стабильности эмульгаторы и стабилизаторы должны быть подобраны таким образом, чтобы они при замерзании равномерно распределялись между жидкой и твердой фазами. Это может быть проверено определением их конц-ий в обеих фазах при помощи рефракции. Бо́льший размер частиц (до 1 μ), наибольший мол. вес ПВА и введение пигментов также снижают агрегирование. Максим. введение пластификаторов: для дибутилфталата составляет 7%, для хлорированного дифенила — до 20%. В качестве оптимальных смачивающих и диспергирующих агентов рекомендуется смесь метилцеллюлозы с полиметафосфатом Na с добавкой Na-соли диоктилсульфоянтарной к-ты. Введение этиленгликоля и повышение pH до 7—8 добавкой аммиака не дало заметного улучшения стабильности. К. Б.

XUM

66695. Эмульгированный хлорированный натуральный каучук для разбавляемых водой красок. Хейг (Emulsified chlorinated natural rubber for water thinnable paints. Hygue Alfred), West. Paint. Rev., 1955, **41**, № 8, 35A—36A (англ.)

Описаны свойства эмульсии типа «масло в воде» хлорированного натурального каучука, в частности светлой эмульсии PE-16, дающие возможность использовать сопротивление окислению и щелочам высокомолекулярного каучука без добавки менее стойких смол. Такая эмульсия легко превращается в краску введением смеси сухого пигмента, или пигментной пасты со щелочестойким водонерастворимым красителем и наполнителем, без спец. предосторожностей. Она отличается высокой кислото- и щелочестойкостью, атмосферостойкостью и водостойкостью, стойкостью к действию моллюсков (с добавкой фунгицидов стойкость краски составляет более 5 лет). Б. Б.

66696. Пигментирование поливинилацетатных эмульсионных красок. Флетчер, Вильсон (The pigmentation of polyvinyl acetate emulsion paints. Fletcher A. C., Wilson P. J.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1955, **38**, № 9, 544—549 (англ.)

Поливинилацетатные эмульсионные краски получают при тщательном смешивании пластифицированной поливинилацетатной эмульсии с водн. пигментной пастой. Обсуждается влияние смачивающих, диспергирующих или дефлоккулирующих агентов и стабилизаторов вязкости на пигментную дисперсию и свойства красок. Диспергирующими агентами могут быть только ионные в-ва, смачивающими и стабилизирующими в-вами — ионные или неионные; целесообразно иметь равновесие анионных и неионных соединений в водн. фазе. Применение комбинации соединений может оказывать более действенное влияние, чем каждое из них в отдельности. Предложены такие сочетания, как, напр. метилцеллюлозы с полимета-, тетрапирофосфатом натрия или поли и полиметакрилатами низкого мол. веса, карбоксиметилцеллюлозы натрия с оксиэфирами полиалкилена или эфирами жирных к-т полиалкилена, полиметакрилата натрия с полиметафосфатом натрия и неионным смачивающим в-вом. Состав пигментной фазы должен способствовать получению достаточно непрозрачной пленки при содержании пигмента 27—45 об. %. Испытаны белые эмульсионные краски на основе TiO_2, литопона и обычных наполнителей. Конц-ция вводимых агентов зависит не только от типа эмульсии, но также от выбора пигментов и наполнителей и должна способствовать достижению максим. критич. объемной конц-ии пигмента в пигментной фазе. Для пигментирования эмульсии рекомендуется состав: 90 ч. TiO_2-рутила, 10 ч. каолина, 20 ч. метилцеллюлозы (5%-ный р-р), 2 ч. полиметафосфата натрия (5%-ный р-р) и вода. В пигментную пасту при необходимости вводят добавки (ингибиторы коррозии, фунгициды, противовспенивающие агенты и т. п.) и воду. Для получения гомог. поливинилацетатной эмульсионной краски ее следует пропустить через одно- или двухвалковую мельницу (краскотерку). Б. Ш.

66697. Атмосферостойкость эмульсионных красок. Кемпбелл (Exterior durability of emulsion paints. Campbell S. G.), J. Oil and Colour Chemists Assoc., 1955, **38**, № 9, 550—577 (англ.)

Подробно рассмотрена зависимость атмосферостойкости эмульсионных красок от их состава. Б. Б.

66698. Причина разнооттеночности красок. Креденсер (Here's why paint colors vary. Kredentser Hy.), Canad. Paint and Varnish Mag., 1955, **29**, № 9, 23, 54 (англ.)

Влияние процесса произ-ва пигментов на цвет красок объясняется некоторым (хотя и незначительным) различием в продолжительности р-ции по отдельным загрузкам; некоторое различие цвета может быть даже внутри одной загрузки. Различие в цвете устраняется предварительным измельчением и гомогенизацией пигмента с последующим диспергированием его до полного исчезновения агломератов и флокулятов. М. В.

66699. Отечественное сырье для производства минеральных красок в Польше. Моравецкий (Krajowe surowce do wytwarzania farb mineralnych. Morawiecki Antoni), Przegl. geol., 1954, **1**, № 6, 213—215 (польск.)

Приведен краткий обзор свойств и применения минер. красок (МК) и охарактеризованы залежи различных видов сырья для МК в Польше. Описан ассортимент МК, изготовляемых в Польше из отечественного сырья, и рассмотрены возможности его расширения. Отмечено что, разведанные в Польше залежи минер. сырья достаточны для произ-ва многих МК, импортируемых до сих пор из заграницы, за исключением МК, в состав которых входят Ni, Cr, Co, Hg, Sb, Bi, W, Ti, V, Sn. S. A. Sommer

66700. К проекту норм DIN 5043 на радиоактивные светящиеся краски в порошке. Обозначения и светоплотность. Келер (Radioaktive Leuchtfarben in Pulverform. Bezeichnung und Leuchtdichten. Norm-Entwurf, Oktober 1955, DIN: 5045. Köhler W.), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 12, 572 (нем.)

Проект стандарта содержит общую характеристику радиоактивных светящихся красок в порошке и предусматривает классификацию их на 10 сортов, в зависимости от миним. значений светоплотности (степени свечения). Б. Ш.

66701. Реагирующие грунты под краски и лаки. Калевич (Grunty reagujace pod farby i lakiery. Kalewicz Zdzisław), Przegl. mech., 1955, **14**, № 12, Biul. infrom. IMP. (польск.)

Рассмотрены принципы построения рецептур комплексных защитных грунтовых покрытий, основа которых состоит из пленкообразующего компонента (напр., поливинилбутираля) и $ZnCr_2O_7$, а р-ритель содержит к-ту (напр., представляет собой водно-спиртовый р-р H_3PO_4); такой грунт с одной стороны оказывает пассивирующее действие на поверхность металла, с другой стороны обеспечивает высокую адгезию к нему лакокрасочных покрытий. Библ. 4 назв. Л. П.

66702. Новая сополимерная олифа. Антыков А. П., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 11, 1215—1219

Разработан метод получения «олифы А» — сополимера натуральной олифы (I) с дициклопентадиеновой фракцией (ДЦП), являющейся отходом от очистки аромагич. углеводородов на коксохим. з-дах. Наибольшая реакционная способность ДЦП наблюдается при иодном числе 375—455, когда 65—100% вступает в р-цию с I. Р-ция проводится путем смешения I с ДЦП в соотношении 1 : 1 и выдержки при перемешивании при 60° в присутствии 0,05—0,03% (от веса реакционной смеси) глета, перекиси бария, пергидроля или перекиси бензоила. «Олифа А» не отличается по пленкообразующим свойствам и атмосферостойкости от I и позволяет значительно снизить расход дефицитных растительных масел. К. Б.

66703. Получение поливиниловых эфиров переэтерификацией. Экки, Олдерсон, Вустман (Production of polyvinyl esters by ester interschange. Eckey E. W., Alderson R. O., Woestman R. J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 4, 185—191 (англ.)

Описан способ получения смеси сложных поливиниловых эфиров переэтерификацией поливинилацетата (I) и эфиров высших жирных к-т. I с метиловыми эфирами к-т соевого масла (с катализатором — *трет*-бутилатом

Na) в диоксане при 80° дает продукт с числом омыления (ЧО) 304; цветностью по Гарднеру 13; вязкостью по Гарднеру >Z—10; уд. вязкостью бензольного р-ра (50 *г/л*) при 25°—1,05; точкой помутнения <—70°. I с гидрированным сардиновым маслом в присутствии катализатора, приготовленного из тетрагидрофурана, нафталина и металлич. Na, в среде тетрагидрофурана и диоксана при 90° дает продукт с ЧО 233; кислотным числом (КЧ) 0,6; вязкостью по Гарднеру Z — 7; цветностью по Гарднеру 12; точкой помутнения <—70°. I с метоксиэтиловыми эфирами к-т соевого масла в присутствии катализатора, приготовленного из металлич. Na, диэтилового эфира диэтиленгликоля и нафталина, в среде диэтилового эфира диэтиленгликоля при 100°, с отгонкой во время р-ции метоксиэтилацетата дает продукт: ЧО 213; КЧ 0,9; цветностью по Гарднеру 12; вязкостью по Гарднеру Z—5; точкой помутнения <—70°. Получаемые продукты в любом отношении смешиваются с петр. эфиром, лаковым керосином или бензолом, но не р-ряются в метаноле, этаноле или ацетоне. Вязкость их тем меньше, чем меньше степень поливинилацетата. Т-ра плавления поливиниловых эфиров высших жирных к-т ниже, чем т-ра плавления жирных к-т и их триглицеридов. Смеси поливиниловых эфиров уксусной к-ты и высших жирных к-т имеют ряд преимуществ перед триглицеридами соответствующих к-т, образуют более устойчивые пленки и рекомендуются для расширения ассортимента высыхающих масел. О. С.

66704. К исследованию пластификаторов для нитроцеллюлозных лаков. Сообщение 34. Влияние пластификаторов на улетучивание растворителей. Краус (Zur Kenntnis der Weichmachungsmittel für Nitrozelluloselacke. 34. Mitteilung: Einfluss der Weichmacher auf die Lösungsmittelabgabe. Kraus Alfred), Farbe und Lack, 1954, **60**, № 11, 479—483 (нем.)

Приводятся табличные данные испытаний по изменению твердости нитроцеллюлозных пленок с различными пластификаторами, содержащих и не содержащих смолы, в условиях холодной и горячей сушки, а также скорости испарения р-рителей из этих пленок. Пластификаторы, не растворяющие нитроцеллюлозу (напр., касторовое масло, бутилстеарат, бутилолеат), не задерживают испарение р-рителей, а растворяющие нитроцеллюлозу пластификаторы (напр., диметилфталат, диметилгликольфталат, трихлорэтилфосфат) сильно удерживают р-ритель в пленке. Сообщение 33, см. РЖХим, 1956, 34108. Н. А.

66705. Растворители для лаков.— (Lösungsmittel für Lacke.—), Dtsch. Farben—Z., 1956, **10**, № 1, 19—22 (нем.)

Перечень органич. р-рителей с указанием поставляющей фирмы, хим. обозначения, пределов кипения, точки воспламенения и летучести относительно эфира. Н. А.

66706. Применение изопропилового спирта в производстве лаков. Мачинелли (L'alcole isopropilico nell'industria delle vernici. Macinelli Pio), Ind. vernice, 1955, **9**, № 10, 261—263 (итал.)

Изопропиловый спирт (I) является продуктом крекинга нефти. I—хороший р-ритель для целого ряда в-в, в том числе и для лаков. I смешивается во всех отношениях с обычными р-рителями нитроцеллюлозы; образует бинарные азеотропные смеси с этилацетатом, изопропилацетатом, метилэтилкетоном, бензолом, толуолом, и др. I быстро испаряется, имеет сравнительно с другими спиртами — р-рителями более низкую величину поверхностного натяжения, что повышает ценность его применения для лаков. I отличается невысокой вязкостью. Упомянутые и другие свойства I указывают на возможность успешного применения его в произ-ве лаков. Л. М.

66707. Протравы и протравливание древесины. Цветков (Байцове и байцване на дърво. Цветков Цв.), Лека промишленост, 1955, **4**, № 4, 21—22 (болг.)

Краткий обзор протрав (неорганич. и органич.), применяемых для поверхностного окрашивания дерева. З. Б.

66708. Лакокрасочные покрытия и подложки. Рик (Anstriche und Streichflache. Rick Anton W.), Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 2, 45—47 (нем.)

Общие рассуждения об ухудшении адгезии и розлива лакокрасочных материалов при нанесении их на бетон, содержащий добавки поверхностноактивных в-в и в особенности силиконовых масел. К. Б.

66709. Окраска стальных изделий. Скофилд (Maintenance painting in the steel industry. Schofield Cecil), Iron and Steel Engr., 1955, **32**, № 9, 65—73, Diskuss, 73—74 (англ.)

Обзор известных данных об антикоррозийных, декоративных и других видах лакокрасочных покрытий. М. В.

66710. Факторы, влияющие на глянец лаков, нанесенных на металл. Бруксельс, Малман (Factors influencing the unrubbed glossiness of metal lacquers. Bruxelles G. N., Mahlman B. H.), Paint and Varnish Prod., 1955, **44**, № 10, 23—32 (англ.)

Выяснялись условия, дающие возможность получить высокоглянцевую пленку без шлифовки и полировки. Интенсивность глянца зависит от шероховатости подложки, состава грунтовки, состава смеси растворителей. Б. Б.

66711. Нанесение антикоррозионных покрытий с помощью ролика. Панхёйзер (Rolltechnik — eine neue Art von Anstrichtechnik für Rostschutzanstriche? Panhäuser K.), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 1, 28—29 (нем.)

Рекомендуется метод нанесения красок с помощью ролика, обтянутого мягкой кожей или перлоном, причем этот метод более экономичен по сравнению с кистевым методом. Н. А.

66712. Прочное пластическое покрытие для стойкой к механическим воздействиям сварной железной мебели. Кифер (Tough plastic coating for scuff-proof wrought iron furniture. Keefer Irwin C.), Furnit. Manufacturer, 1955, **76**, № 7, 20—22 (англ.)

Автор сообщает, что части мебели (рамы, ножки столов и стульев), изготовляемые из сварного железа, покрывают красками черного или серого цвета на основе эпоксисмол. Эти покрытия обладают почти вдвое большей стойкостью к истиранию, чем алкидно-мочевино-меламиновые краски, хорошей адгезией к стали, стойкостью к удару, кислотостойкостью (р-р, содержащий к-ты: уксусную 5%, масляную 3%, изовалерьяновую 3% и поваренную соль 5%, не вызывает даже размягчения пленки), высокой солестойкостью (выдерживают в атмосфере соляного тумана 200 час., а хромированная плита 72—100 максимум 150 час.) Б. Б.

66713. Новый цикл окраски корабельных корпусов. Коломбо (Un nuovo ciclo di pitture per caren. Colombo Luciano), Ind. vernice, 1955, **9**, № 5, 123—125 (итал.)

Сравнение различных циклов окраски подводн. части корабля, находившегося в неблагоприятных условиях (в теплых, изобилующих живыми организмами водах), показало, что наиболее эффективным является покрытие, состоящее из 5 слоев, наносимых вертикальными штрихами: 1 слой — «химической» грунтовки, 2 слоя — для защиты от коррозии и 1 слой — для защиты от обрастания. Хотя такой цикл обходится вдвое

дороже обычной окраски, это широко компенсируется экономией по дальнейшему уходу за кораблем и сохранением скорости хода. З. Б.

66714. Краски на виниловой основе в судостроении. Скартабелли (Pitture a base vinilica per uso navale. Scartabelli Alessandro), Marina ital., 1955, **53**, № 3, 73—75 (итал.)

Виниловые составы (на основе хлорвиниловых смол) для окраски корабельных корпусов обладают следующими достоинствами: хорошей адгезией к металлу, быстрым и равномерным высыханием, высоким антикоррозийным и противообрастающим действием. Рекомендуется наносить окраску в несколько слоев: 1 слой грунтовки (содержит винилбутират, фосфорную к-ту и $ZnCrO_4$), 2—3 слоя антикоррозийной краски и 1—2 слоя противообрастающей краски. Поверхность металла должна быть хорошо очищена пескоструйным или другим механич. способом. Виниловая краска отличается высокой прочностью и долговечностью, снижает стоимость окраски и ремонта и позволяет экономить топливо в рейсе. З. Б.

66715. Лаки для консерных банок и их испытание. Арнольд (Konservendosenlacke und ihre Prüfungen. Arnold H.), Tidsskr. hermetikind., 1955, **41**, № 10, 445—448, 451—454, 457—459 (нем.)

Указывается на недостатки масляных лаков, в качестве покрытий для консервных банок: их нестойкость к действию жиров, недостаточная антикоррозионная стойкость. Перспективным сырьем для произ-ва консервных лаков считают фенольные смолы резольного и новолачного типа, модифицированные фенольные, алкилфенольные, этерифицированные фенольные и аминосмолы. Для наружной окраски банок рекомендуются преимущественно композиции на алкидных смолах. Большое значение для этих целей имеют полимеризационные смолы, напр., полихлорвиниловые смолы, обладающие хорошей эластичностью и высоким процентом удлинения. Они могут применяться для окраски алюминия и белой жести, для черной жести их не рекомендуют. Они непригодны и для высокотемпературной сушки, ввиду разложения смол, газовыделения и коррозии. Н. А.

66716. Германский стандарт DIN 55928. Проект. Окраска стальных строительных конструкций. Основные положения. Пояснения Кельн Н. О. и Элерс Г.—[Anstrich von Stahlbauwerken Richtlinien. Norm-Entwurf Oktober 1955, DIN55928 (Erläuterungen von Kölln H. O., Ehlers G.).—], Farbe und Lack, 1955, **61**, № 11, 518—522 (нем.)

66717. Рекомендуемые микроскопические препараты. Чарлетт (Reference microscopical preparations. Charlett S. M.), Paint, Oil and Colour J., 1955, **128**, № 2961, 144—146 (англ.)

Описано приготовление микроскопич. препаратов пигментов или порошков с применением канадского бальзама, цемента «Дюко», смеси амилацетата, эфира, абс. спирта и очищ. пироксилина, смеси амилацетата, эфира, абс. спирта, бутанола и очищ. пироксилина, модельного цемента «Дюрофикс», циклопарафиновой смолы «Невелит V», или «Кларит», «Кларит X» в ксилоле, полимеров β-пинена (пикколитовые смолы), в-в, основным компонентом которых является поливиниловый спирт (для водорастворимых пигментов). Б. Б.

66718. Соотношение кислотных чисел пленки и лака—новый показатель для лаков и лаковых пленок. Шиман, Бильгенбай (Ein Saurezahlenquotient als neue Kennzahl fur Lacke und ihre Filme. Schiemann Günther, Bilgenbay Sureyya), Istanbul Üniv. fen fak. mec., 1954, **C 19**, № 1, 90—104 (нем.; рез. турец.)

См. РЖХим, 1956, 34114 К. Б.

66719. Электроизоляционные лаки. Смык (Lakiery elektroizolacyjne. Smyk Wiesław), Przegl. elektrotechn., 1955, **31**, № 10—11, 639—641 (польск.)

Краткий обзор лаков, изготовляемых в Польше; рассмотрены области применения основных видов лаков и дана оценка их свойств. Л. П.

66720. Состав золы растворов металлических мыл. Марведель (Über die Zusammensetzung des Glührückstandes von Metallseifenlösungen. Marwedel Georg), Farbe und Lack, 1954, **60**, № 12, 530—537 (нем.)

Определялось содержание металлов в золе р-ров мыл: Mg, Ca, Ba, Al, Zn, Sn, Pb, Mn, Fe, Co и Ce. Зола получалась в результате применения трех методов сжигания: обычного (без добавок) и с добавками H_2SO_4 конц. или щавелевой к-ты. Установлено, что при обычном сжигании мыла Zn и Pb отличаются сильной летучестью и колич. определение таким методом может привести к пониженным результатам. Значительной летучестью отличаются: ацетат Co и изооктанаты Mn и Co; незначительно летучи: изооктанаты Fk, Sn и Cl, ацетат Pb, очищ. Co-нафтенат. Абсолютно нелетучи: резинаты всех металлов и Mn-Co-соли к-т льняного и синуринового масел. Наиболее точный анализ р-ров мыл получается при сжигании 0,2—0,4 *г* р-ра с 1 *г* $H_2C_2O_4$. К. Б.

66721. Применение Лейтц-рефрактометра. Часть V. Шток, Френц (Das Leitz-Mikro-Refraktometer nach Jelley und seine Verwendung in der Lösungs- und Anstrichmittelindustrie. V. Teil. Stock Erich, Frenz Gerh.), Dtsch-Farben-Z., 1954, **8**, № 11, 427—428 (нем.)

Испытывались смеси масел, применяемых в лакокрасочной пром-сти, с целью установить пригодность микрорефрактометра Лейтца для их анализа. Для сравнения приведены теоретич. вычисленные величины, которые лишь иногда и притом незначительно отклоняются от практически найденных. Часть IV см. РЖХим., 1956, 34116. Л. Ф.

66722. К химическому анализу лакокрасочных материалов и покрытий. Тёльдте (Zur chemischen Analyse von Anstrichmitteln und Anstrichen. Toeldte Walter), Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 7, 249—252 (нем.)

66723. Германский стандарт DIN 55945. Проект. Лакокрасочные. материалы. Определения. Дополнение к DIN 55945 с пояснениями. Элерс [Anstrichstoffe. Begriffe (1. Ergänzung zu DIN 55945 Blatt 1). Norm-Entwurf Juli 1955, DIN 55945, Blatt 2(mit Erläuterungen von Ehlers G.),—] DIN—Mitt., 1955, **34**, № 7, 292, 293, 294 (нем.)

66724. О текучести печатных красок. Вальтер (Über das Fließverhalten von Druckfarben. Walter R.), Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 7, 258—260 (нем.)

66725. Оценка запаха красок. Уомпнер (How to evaluate paint odors. Wampner H. L.), Canad. Paint and Yarnish Mag., 1954, **28**, № 3, 24, 57, 62 (англ.)

Предлагается органолептич. лабор. способ, позволяющий оценивать запах красок как в таре, так и в процессе высыхания. К. Б.

66726. Физика цвета. Коркоран (Colour physics. Corcoran N.), Paint Manufact., 1954, **24**, № 4, 131, 134 (англ.)

Кратко рассматриваются факторы, обусловливающие получение результирующего цвета при смешении нескольких пигментов, при условии, что между ними не проходит хим. р-ция. Для объективной оценки цветовых композиций рекомендуется производить замер коэфф. отражения от окрашенных поверхностей в ви-

ХИМ

димой части спектра при определенной данной освещенности. К. Б.

66727. Пояснение к проекту стандарта DIN 55908. Способ анализа пигмента цинковых белил. Арнольд (Anstrichstoffe. Erläuterungen zum Norm-Entwurf (Januar 1955). DIN 55908 Pigmente, Zinkweiss, Analysenverfahren. Arnold H.), DIN-Mitt., 1955, **34**, № 4, 178 (нем.)

См. также РЖХим, 1956, 37742 Б. Ш.

66728. Применение статистического метода для оценки атмосферных испытаний. Часть I. Анализ результатов атмосферных испытаний. Тучин (Some applications of statistical methods to exposure trials. Part I. Analysis of exposure data. Touchin H. R.), J. Oil and Colour Chemists, 1953, **36**, № 402, 709—720 (англ.)

Приведены примеры статистич. анализа результатов атмосферных испытаний лакокрасочных покрытий горячей и холодной сушки на различных пигментах и связующих. Статистич. метод позволяет производить более точную оценку полученных данных, чем визуальные наблюдения. Указана возможность применения этого метода для определения коэфф. пересчета результатов ускоренных испытаний на срок службы покрытия в атмосферных условиях. К. Б.

66729. Измерение толщины пленки. Джонсон (Measuring film thickness is simple now. Johnson Fred D.), Canad. Paint and Varnish Mag., 1954, **28**, № 12, 5, 7—8, 43—45 (англ.)

Описаны способы измерения толщин сырых и высушенных лакокрасочных покрытий при помощи различных толщиномеров: магнитных (на стали), электрич. (на немагнитных металлах), радиоактивных (на листовых материалах). В последних используется радиоактивный металл Cs^{137}. Указывается на возможность замера толщин покрытий подкрашенными прозрачными лаками при помощи фотоэлементов. К. Б.

66730. Паропроницаемость лаковых и пластмассовых пленок. Вейнман (Vie Wasserdampfdurchlässigneit von Lackfilmen bzw.E Kunststoffolien und ihr Zusammenhang mit der Quellung und Feruchtraumbetändigkeit. Weinmann Kurt), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 7, 315—323 (нем.)

Высокая паропроницаемость пленок является следствием: наличия в пленкообразующем в-ве амидных, карбоксильных гидроксильных, сложно-эфирных, простых эфирных и ацетатных групп сильно гидрофильного характера; большого кол-ва С-С-двойных связей; слабой ориентировки нитевидных молекул; влияния блокирующих боковых групп, обусловливающих недостаточное заполнение ячеек; неудачного выбора пластификатора и пигмента; наличия остаточного полярного р-рителя. Проводится параллель между паропроницаемостью, набуханием и устойчивостью пленок во влажной камере. Способность к набуханию зависит тоже от факторов, обусловливающих паропроницаемость, а также и от механич. свойств пленок, их адгезии и пр. Н. А.

66731. Фотоокислительное разрушение алкидных пленок. Фиц-Джералд (Photooxidative degradation of alkyd films. FitzGerald E. B.), ASTM Bull., 1955, № 207, 65—76 (англ.)

Испытывали защитные покрытия на основе масляной алкидной смолы с содержанием масла (6 ч. льняного на 1 ч. тунгового масла)— 50% и кислотном числе 18, при выдержке их в атмосферных и, особенно, фотоокислительных условиях. Исследовали влияние света, длины его волны на уменьшение блеска и эрозию поверхности пленок. Эмалевые покрытия начинали разрушаться уже при пленкообразовании, в процессе воздушной или горячей сушки. Под влиянием O_2 ненасыщ. соединения масла образовывали гидроперекиси, получались α-метиленовые цепи; полимеры или гидроперекиси при разложении образовывали OH—, =CO и другие содержащие O_2-группы; CO-группы, особенно при сопряжении с другими, напр., остаточными олефиновыми соединениями, сильно абсорбировали свет вблизи УФ-части спектра и весьма заметно при более длинных волнах. Комплексы кетонов на свету образовывали CO, олефины, низшие кетоны и свободные редикалы, которые в присутствии O_2 окислялись до соединений, способных к фотолизу (соединения могли быть летучими). Установлено, что очень короткие УФ-лучи полностью абсорбируются в тонком поверхностном слое. Это способствует эрозии поверхности пленки, или мелению пигментированной пленки. При выдержке на солнечном свете (полихроматич. облучение) р-ции протекали в толще пленки, вследствие более глубокого проникновения лучей света с бо́льшей длиной волны. Фотолитич. процесс протекал постепенно и дегидрирование с образованием CO-групп и поперечных связей получало бо́льшее значение, чем процесс расщепления; поэтому H_2 в виде H_2O удалялся из массы пленки быстрее, чем C в виде CO и летучих соединений. В результате пленка желтела, становилась более плотной, хрупкой, морщинистой. Физ. изменения уменьшались при пигментировании. Степень пожелтения зависела от относительной скорости образования и разрушения кетонной или поликетонной структур при воздействии источников облучения с различной длиной волны света и различном времени экспозиции. На протекание р-ций внутри пленки, особенно в начальной стадии сушки, несомненно оказывает влияние ограничение доступа O_2. Пары воды незначительно влияют на процесс разрушения пленки, но влага (вода в жидкой фазе) ускоряет меление пленок вследствие набухания их и может способствовать протеканию внутренних хим. р-ций. Б. Ш.

66732. Измерение твердости клинообразных красочных пленок. Бурешова (Jak měřit tvrdost klínových filmů nátěrových hmot. Burešová Květa), Chem. průmysl., 1954, 4, № 11, 423—427 (чеш.)

Разработан метод измерения поверхностной твердости на клинообразных лаковых пленках, устраняющий вредное влияние неравномерной толщины и позволяющий сравнивать тонкие (или мало различающиеся по толщине) пленки. Твердость измеряется маятниковым прибором по Персозу, методом царапанья по Клеману и карандашом. Построены графики влияния толщины пленки на твердость, показана невозможность сравнения твердости пленок при различной толщине их или в различных условиях. Исследовано влияние относительной влажности воздуха на твердость пленки; при наличии термопластичных или недостаточно отвержденных термореактивных пленок оно может быть очень заметным, вследствие чего опыты должны вестись при строго определенной, постоянной т-ре. Соблюдая все эти условия, по твердости лаковой пленки можно судить о процессах, происходящих в ней при высыхании. З. Б.

66733. Вопросы производства красок. I. Процессы диспергирования. Сонстхейген (Problems of paint manufacture.— I. Sonsthagen L. A.), Paint Manufact., 1955, **25**, № 10, 375—378 (англ.)

Описаны основы процессов размола, смешивания, смачивания и диспергирования, перетира пигментов и наполнителей со связующим; дана общая характеристика оборудования для этого. Один из лучших современных типов — высокоскоростная, трехвалковая краскотерка, рассчитана на давл. 0,25—0,5 *т* на 25,4 *мм* длины вала, при расходе мощности 1,5 *л. с.*

XUM

на ту же длину вала, высокопроизводительна и относительно легко очищается. Б. Ш.

66734. Сушка типографских красок. Вальтер (Über die Trocknung von Druckfarben. Walter R.), Dtsch. Farben-Ztg, 1955, 9, № 10, 387—390 (нем.)

Описаны способы сушки типографских красок в зависимости от подложки, в частности способ сушки (применяемый в США), основанный на гигроскопичности р-рителя для краски, состоящей, напр., из малеиновой смолы, растворенной в диэтиленгликоле. Сушка происходит за счет впитывания летучей части из разбавляемой краски и одновременного высаждения смолы и пигмента под действием влаги. Описана последовательность сушки по стадиям в каждом из упомянутых способов. Н. А.

66735. Применение синтетических смол в полиграфии. Бейн (De toepassing van kunststoffen in het grafisch bedrijf. Buyn K. E. C.), Plastica, 1955, 8, № 6, 288—292 (голл.)

Обзор. Отмечено применение для типографских красок алкилфенольных смол, алкидных смол и композиций стиролизованного льняного масла. Библ. 32 назв. Л. П.

66736. Влияние бумаги на процесс аутоксидации при высыхании типографских красок. Куп (The influence of paper on the autoxidative drying of printing inks. Coupe R. R.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1954, 37, № 413, 621—637 (англ.)

Скорость высыхания типографских красок обратно пропорциональна кислотности бумаги (pH водн. вытяжки) и относительной влажности. Повышение последней на 10%, при данном pH, увеличивает время высыхания в 8—10 раз. Ускорение высыхания при этом может быть достигнуто путем увеличения кол-ва Co-сиккатива в 2,5 раза. К. Б.

66737. Типографские краски для промышленности электроники. Хопф (Printing inks for the electronic industry. Hopf P. P.), Paint Manufact., 1954, 24, № 5, 159—161 (англ.)

Получение токопроводящих слоев на неметаллич. материалах (керамике, слюде, пластмассах) предусматривало нанесение методом распыления лакокрасочных материалов, содержащих связующее, р-рители, порошкообразное Ag и флюсы, с последующим обжигом при 500°. В настоящее время применяются новые, более производительные типографские методы нанесения, состоящие в том, что на обезжиренную деталь печатанием или накаткой наносится слой типографской олифы, который в сыром состоянии опыливается смесью флюса с порошком Ag. Избыток Ag удаляется мягкой кистью, после чего керамику обжигают в тоннельных печах при 500°, а пластмассы подвергают горячей опрессовке. К. Б.

66738. К вопросу о повышении устойчивости машинных форм в офсетной печати. Лаврентьева А. Г. Сб. статей по картогр., 1955, № 8, 61—70

Приведены результаты исследования поведения печатающих элементов в зависимости от типа лаковой пленки и режима обработки электролитами и гидрофилизующими р-рами офсетной формы, покрытой лаком. Исследована физ.-хим. стойкость лаковых пленок бакелита и БФ-2 методом избирательного смачивания. Сделаны следующие выводы: краску следует наносить на форму тонким, ровным и плотным слоем после покрытия ее лаком, высушивания на воздухе в течение 2—3 мин. и последующей выдержки в течение 15—25 мин.; копию необходимо обрабатывать теплой водой, щеткой, 1—2%-ной HCl и 3—5%-ной лимонной к-той для полного удаления задубленного копировального слоя с пробельных мест; печатную форму следует прогревать, напр., в центрифуге при т-ре 40—60° в течение 15—20 мин. и при окончательной отделке формы обрабатывать пробельные места гидрофилизующим крахмальным р-ром и защитным слоем коллоида. Установлено и подтверждено проверкой в производственных условиях, что печатающие элементы на основе лака БФ-2 более стойки, чем на основе бакелитового лака. Лак БФ-2 повышает тиражеустойчивость офсетных печатных форм, улучшает качество и снижает себестоимость продукции. Б. Ш.

66739 Д. Способы синтеза высыхающих масел. Бергман (Verfahren zur Synthese trocknender Öle. Bergmann Joachim. Diss. F. f. allg. Ingenie urwiss. T. U., Berlin, 1954, 87 Bl., ill.,— Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1365 (нем.)

66740 П. Раствор нитроцеллюлозы и триаллилпентаэритритэтилкарбоната. Марриан, Томпсон (Solution of nitrocellulose and triallylpentaerythritil ethyl carbonate. Marrian Stanley F., Thompson William Henry) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Пат. США 2703763, 8.03.55

Патентуется жидкая композиция нитроцеллюлозы, способная к быстрому высыханию с образованием прозрачных пленок без отлипа, могущая быть полимеризованной при наличии нитроцеллюлозы в р-ре. Композиция представляет р-р нитроцеллюлозы и триаллилпентаэритритэтилкарбоната в жидкой форме в низкокипящем р-рителе. Кол-во нитроцеллюлозы составляет 10—1 ч. на 1 ч. указанного эфира. М. В.

66741 П. Способ получения малярной краски, содержащей гидроокись кальция, с использованием в качестве связующего вещества простых эфиров целлюлозы. Нёйрот, Грамм (Verfahren zur Herstellung eines Calciumhydroxyd enthaltenden Anstrichmittels unter Verwendung von Celluloseäthern als Bindemittel. Neuroth Hermann, Gram Eduard) [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 923078, 31.01.55 [Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 9, 762 (нем.)]

Способ состоит в том, что в качестве связующего в-ва употребляют щел. соль простого эфира целлюлозы и карбоновой к-ты, pH водн. р-ра которой лежит в щел. области. Н. Ф.

66742 П. Смеси воска и силикона, служащие защитными покрытиями. Баднер (Composition de cire et de silicone pour réaliser des revêtements protecteurs. Budner Anton E.) [S. C. Johnson & Son Inc.]. Франц. пат. 1033555, 13.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 35, 7991 (нем.)]

Средства для получения блестящих защитных покрытий, особенно для деревянной мебели и лакированных металлич. поверхностей состоят из жидкости, являющейся р-рителем с анилиновой точкой от —30 до +85° (напр., углеводороды, хлорированные углеводороды, эфиры и их смеси), в которой растворены воск (напр., горный, карнаубский, пальмовый, пчелиный), парафин и диметилполисилоксан (вязкость 50—400 *сст*). Н. Ф.

66743 П. Стиролбутадиеновые латексы (Styrene-butadiene latices) [Firestone Tire and Rubber Co.]. Англ. пат. 724139, 16.02.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, 127, № 2948, 998 (англ.)]

Патентуется морозостойкий стирольнобутадиеновый латекс (I) с высоким содержанием стирола. I выпускается с сухим остатком 40—50% в смеси с диспергирующими агентами (пирофосфатом или пироборатом Na). I применяется для стабильных при замерзании эмульсионных красок, дающих покрытия с улучшенной твердостью и стойкостью к мытью. Соотношение между I и пигментом (TiO_2, литопон) равно 1 : 1. К. Б.

66744 П. **Процесс получения гранулированной сажи** (Pelleted carbon black and process of making) [Cabot, G. L. Inc.] Англ. пат. 718771, 17.11.54 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2935, 151 (англ.)]

Увлажненная гранулированная сажа (содержание воды 5—35%), обеспечивающая хороший розлив, вязкость и пенетрацию типографских красок, имеет следующий состав (в %): 40 сажи, 27 минер. масла, 1 диспергирующего агента (аммонийной или аминной соли жирных к-т: олеиновой, стеариновой, линолевой) и 32 воды. Содержание последней перед упаковкой снижается до 22% и менее. К. Б.

66745 П. **Способ матирования красок** (Produit et procédé pour mater les peintures.) [Vitex Soc. An. Anciens Ets J. Canouet.]. Франц. пат. 1088959, 14.03.55 [Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 10, 905 (франц.)]

Для получения матовых красок применяют пигменты или наполнители с ничтожной кроющей способностью (асбестин, слюду, барит, гипс, тальк, каолин, кизельгур) и связующее, совместимое с большей частью лакокрасочных материалов, чаще всего (но не всегда) глифталевый лак. Н. А.

66746 П. **Высыхающие масляные смеси. Аллен, Хори** (Drying oil compositions. Allen Clyve G., Haury Vernon E.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 505852, 14.09.54

Патентуется смесь, содержащая 5—80 ч. ненасыщ. продукта конденсации ацетона, имеющего не менее 12 атомов С в молекуле и 95—20 ч. растворенного в нем тунгового масла. Другая смесь состоит из тунгового масла, растворенного в ненасыщ. кетоне, имеющем общую ф-лу $C_nH_{2n-x}O$, где n—целое число не менее 8, а x—целое число не менее 4 и не более n. Способностью к высыханию обладает также смесь, содержащая натуральное высыхающее масло, растворенное в ненасыщ. кетоне, имеющем не менее 9 атомов С в молекуле. Наконец, способностью давать твердую, нелипкую пленку обладает смесь, состоящая из нерастворимого в воде пленкообразующего, растворенного в ненасыщ. кетоне общей ф-лы $C_nH_{2n-x}O$, где n и x имеют вышеуказанные значения. Г. Ф.

66747 П. **Термически обработанная композиция магниевого мыла. Кандер, Ликата** (Heat-treated magnesium soap composition. Cunder Joseph, Licata Francis J.) [Norco Chemical Co.]. Пат. США 2716073, 23.08.55

Патентуется состав, представляющий собой гомогенную смесь воска и магниевых мыл насыщ. жирных к-т, содержащих 8—22 атомов С. Мыло предварительно нагревают до т-ры выше его т-ры плавления для значительного уменьшения его вязкости в жидком состоянии. О. С.

66748 П. **Метод удаления лакокрасочных покрытий. Стивенс** (Method for removing paint and varnish. Stevens Ralph E.). Пат. США 2705207, 29.03.55

Метод заключается в последовательной обработке высохших покрытий двумя смывочными составами и механич. снятии размягченных и разрыхленных пленок. Первый состав содержит в основном хлоралкилы с числом атомов C⩽2, имеющие т. кип. ниже 100°, и небольшую добавку производных целлюлозы. Второй состав содержит смесь нормальных жидких углеводородов, спиртов и сложных эфиров (3—5 атомов С) алифатич. карбоновых к-т. К. Б.

66749 П. **Водные смоляные эмульсии, способ их приготовления и использования** (Aqueous resin emulsions and method of preparing and using same) [Levey Co., F. H.]. Англ. пат. 722413, 26.01.55 [Paint Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2943, 665 (англ.)]

Патентуется метод изготовления стабильных смоляных эмульсий для печатания по тканям и бумаге. В качестве смолы используют сополимеры стирола и малеинового ангидрида (напр., «Люстрекс»), которые одновременно действуют как диспергаторы пигмента в типографских пастах и красках. В подобных композициях используют также олеиновую к-ту, триэтаноламин, аммиак и бутилированную меламиноформальдегидную смолу. М. Г.

См. также: 66497, 66647, 67268, 67292—67299, 67316, 67452

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

66750. **Лесохимическая промышленность Урала и Сибири и перспективы ее развития. Козлов В. Н.** Тр. по лес. х-ву. Зап.-Сиб .фил. АН СССР, Зап.-Сиб. отд. ВНИТОЛЕС, 1955, № 2, 249—259

Обзор состояния современной лесохимич. пром-сти Урала и Сибири в целом и отдельных ее отраслей; и мероприятия по ее расширению. Л. М.

66751. **О методике определения производственных потерь на лесохимических предприятиях. Гордон Л. В.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 8, 26—27

Приведена методика расчета материального баланса и производственных потерь в различных лесохим. произ-вах; даны коэфф. пересчета. Л. Г.

66752. **Окисление периодатлигнина ели хлоритом натрия и двуокисью хлора. Левитин, Томпсон, Первес** (The oxidation of spruce periodat lignin with sodium chlorite and with chlorine dioxide. Levitin N., Thompson N. S., Purves C. B.), Pulp and paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 5, 117—130 (англ.)

При окислении ClO_2 (**I**) и хлоритом натрия (**II**) в водн. среде нерастворимого, свободного от углеводов периодатлигнина (OCH_3 10,3—11,4%), изолированного из древесины ели, были выделены последовательно на различных ступенях окисления α-оксилигнин (**III**), β-оксилигнин (**IV**) и γ-оксилигнин (**V**). **III** (выход до 86%) белое аморфное в-во, нерастворимое в органич. р-рителях, в воде, в водн. р-ре $NaHCO_3$, но растворимое в водн. р-ре NaOH и устойчивое к щелочи. **IV** (OCH_3 — 5%, Cl — 8,8), выделенный в кол-ве 58% — бледно-желтый порошок, растворяется в некоторых органич. р-рителях и воде, но не растворяется в р-рах к-т с pH до 1; мол. в. ~1200. При дальнейшем окислении **IV** гипохлоритом получали смесь аналогичных в-в с меньшим мол. весом. **V** (OCH_3 — 1,2%, Cl — 17,1%; выход до 30%) бледножелтый порошок, очень неустойчив, обладает кислыми свойствами, растворяется в р-ре к-т даже при pH1 и в некоторых органич. р-рителях. **IV** и **V** неустойчивы по отношению к щелочам, под действием которых они разлагаются с образованием «гуминовых к-т». При окислении нитробензолом в щел. среде ни IV, ни **V** не дают ванилина. УФ-спектры поглощения дают отклонения от максимума вблизи длины волны 2800 $m\mu$, характерного для неокисленных лигнинов. Предполагается, что **IV** и **V** являются сильнокислыми, хлорированными, конденсированными хинонами, которые подвергаются в щелочи дальнейшей конденсации, и что они образуются в результате окислительного деметилирования фенольных единиц периодатлигнина. **I** действует энергичнее, чем **II**. Под действием **I** лигнин полностью растворялся в течение нескольких часов. В. В.

66753. Химический состав пробки из коры пробкового дуба. Гиймона (La chimica del sughero. Guillemonat M.), Ind. legno, 1954, **6**, № 5, 54—56 (итал.)

В состав коры пробкового дуба входит 5—10% воскоподобных в-в, 55% суберина (в том числе водорастворимого 10%, а растворимого в органич. р-рителях 45%), 30—40% лигноцеллюлозы и до 10% воды и золы. Приведен метод выделения суберина и сопутствующих в-в, а также показатели суберина (т. пл. 45°, кислотное число 150, число омыления 230, иодное число 40, ацетильное число 50). И. З.

66754. О наличии диацетила в сосновых шишках. Штрубелль (Über das Vorkommen von Diacetyl in den Früchten von Pinus silvestris. Strubell W.), Chem. Technik, 1955, **7**, № 2, 87 (нем.)

В поисках нового сырья для получения фурфурола (Ф) автор исследовал ряд материалов, в том числе сосновые шишки. По Гильдемейстеру, Ф и диацетил образуются при дистилляции растительных материалов, причем в определенных условиях можно получить только диацетил. 250 *г* размолотых шишек кипятят в 3-*л* колбе в смеси 150 *мл* конц. H_2SO_4 и 600 *мл* воды с обратным холодильником в течение 3 час. 650 *мл* жидкости отгоняют, дистиллат нейтрализуют содой, насыщают 300 *г* NaCl, еще раз отгоняют и диацетил качественно определяют по Заксу и Рёмеру (Ber., 1902, 35, 3311) Е. Д.

66755. О химической переработке отходов лесозаготовок. Горелик Б. А., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 2, 16

66756. Получение щавелевой кислоты из растительных отходов в Новой Зеландии. Бейли (The production of oxalic acid from New Zealand plant wastes. Bailey R. W.), J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 10, 549—554 (англ.)

Щавелевая к-та (I) может полностью или частично заменить H_2SO_4 в произ-ве суперфосфата при условии достаточной ее дешевизны. Получаем I окислением древесных опилок (ДО) и соломы (С) HNO_3 (II), но этот способ рентабелен, если весовое отношение получаемой I к потерянной (не регенерируемой) II не менее 4 : 1. Установлено, что окисление ДО, С и лигнина конц. II дает неудовлетворительные результаты. При окислении С дымящей II, выход I по отношению потерянной равен 3 : 1, а при окислении ДО дымящей II получаем отношение I к II 7,2 : 1, т. е. хороший результат, проверка которого необходима на опытной установке. Потери II относятся преимущественно за счет ее р-ции с лигнином. Ю. В.

66757. Итоги практического опыта новой техники пиролиза древесины на Урале и перспективы использования ее развития в Западной и Восточной Сибири. Козлов В. Н. Тр. по лес. х-ву. Зап.-Сиб. фил. АН СССР. Зап. Сиб. отд. ВНИТОЛЕС, 1955, № 2, 269—275

Приведена сравнительная характеристика результатов работы таких углевыжигательных аппаратов, как камерные печи Шварца, вагонные реторты и печи Козлова. На непрерывно действующей циркуляционной печи системы В. Н. Козлова получены следующие выходы продуктов в *кг* на 1 $м^3$ переугливаемой древесины: уксусной к-ты 14,5, древесно-спиртовых продуктов 5, смолы 20, угля 133 (содержание нелетучего углерода 95,2 *кг*); расход топлива 20% от технологич. дров. Отмечены перспективы развития в районах Сибири и Урала древесно-угольной металлургии с электродоменным процессом и пиролиза древесины с целью выработки древесного угля и широкого ассортимента лесохимической продукции (уксусной к-ты, сложных эфиров, ацетата натрия, древесно-спиртовых р-рителей, флотореагентов, антиокислителей для крекинг-бензинов, карбюризаторов для цементации стали и др.) Л. М.

66758. О ресурсах сырья для производства канифоли. Нордштрем Э. К., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 2, 21—22

66759. Дополнительный источник сырья для канифоли. Камелин В. П., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 2, 14

Просмоленная стружка (толщиной ~1—3 *мм*), снятая с карр, содержит в среднем 44,6% смолистых в-в. Рекомендуется ее снятие с карр тех насаждений, которые подлежат рубке. Разработан для этой операции удобный и производительный инструмент. А. Х.

66760. Совершенствование процесса получения эфиров канифоли. Бардышев И. И., Эрилане А. Ф., Мейзикова А. Е., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 2, 12

В результате проведенных опытов показано, что избыток глицерина (I) в 1,25 раза против теоретически необходимого кол-ва ускоряет процесс этерификации (Э) в 2 раза; избыток I в 1,5 раза ускоряет процесс Э в 3,4 раза. В последнем случае Э заканчивается за 2 часа, вместо 7 час. 45 мин., при Э с теоретически необходимым кол-вом I. Полученные эфиры канифоли были стандартного качества. Мощность обогрева этерификаторов при новом режиме должна быть соответственно увеличена в 1,25—1,5 раза. А. Х.

66761. Перекиси из скипидара. Получение технической гидроперекиси пинана. Фишер, Стинсон, Мур, Голдблатт (Peroxides from turpentine. Production of technical grade pinane hydroperoxyde. Fisher G. S., Stinson J. S., Moore R. N., Goldblatt L. A.,), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 7, 1368—1373 (англ.)

Из живичного скипидара или его компонентов — α- и β-пинена можно получать технич. продукт, содержащий до 90% гидроперекиси пинана (I) Проводится каталитич. гидрогенизация пиненов в пинан (II) в присутствии Ni-катализатора, очистка II посредством перегонки, окисление очищ. II молекулярным O_2, удаление неокисленного II посредством отгонки под вакуумом; в остатке — I. Выход очищ. II ~ 90%. Превращение II в условиях 8-часового цикла превышало 40% за один оборот, а общий выход превышал 85%. При окислении II получается продукт, содержащий свыше 50% I; высокая стоимость регенерированного II делает выгодной его отгонку. II не должен содержать ненасыщ. соединений. При окислении II нужно обеспечить сильный ток O_2 и энергичное перемешивание. При недостаточном контакте II с O_2 скорость окисления и выход уменьшаются. Начало окисления ускоряется при 120—130°, но по мере течения р-ции т-ра должна быть снижена до 105—110°. Свет не оказывает заметного влияния на р-цию. I относительно стабильна, присутствие продуктов окисления ненасыщ. примесей снижает стабильность I, I является активным катализатором процесса полимеризации каучука. В. В.

66762. Сульфитно-спиртовая промышленность Швеции (обзор). Шарков В. И., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 2, 25—29

66763. Об учете сырья и качественных показателях гидролизного производства. Смоляков Б., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 2, 23

В качестве основного показателя гидролизного произ-ва принят съем спирта в сутки с 1 $м^3$ проектной емкости гидролизаппарата. Расчеты должны делаться на все переработанное сырье, поправка на кору не допускается. А. Х.

66764. Гидролиз древесины с горизонтальной перколяцией. Беляевский И. А., Туров Ф. В.,

XUM

Дайнеко З. Н., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 4, 3—6

Опыты проводились в двух вариантах: 1) труба для подачи варочной к-ты была расположена по оси аппарата, фильтрующие трубы у боковых стенок; горизонтальные потоки направлялись радиально от центра к периферии; 2) труба для подачи к-ты располагалась у стенки, напротив подающей трубы. Потоки жидкости шли не радиально, а по хордам. При работе по 1-му варианту может быть достигнута скорость выдачи гидролизата 50—60 *м³/час* при перепаде давл. 0,2—0,5 *кг/см* (скорость выдачи при вертикальной перколяции 17—20 *м³/час*). Варки с горизонтальной перколяцией на Бобруйском з-де проводились со скоростью выдачи 20—25 *м³/час*, так как указанная скорость оказалась слишком большой и не позволяла получить нормальный выход редуцирующих в-в. Плотность загрузки составила 139 *кг/м* (при вертикальной перколяции она равна 154 *кг/м*). Подача воды и к-ты непосредственно в верхнюю горловину гидролизаппарата позволит увеличить плотность загрузки сырья. Удовлетворительный выход редуцирующих в-в был достигнут при увеличении расхода к-ты на 40% по сравнению с режимом, принятым на з-де при работе с вертикальной перколяцией. В обоих вариантах выход редуцирующих в-в был получен ниже, чем при вертикальной перколяции.

При горизонтальной перколяции твердые «остатки» после варки не образовывались. А. К.

66765. Стабилизация растворов гипса декстринами. Чудаков М. И., Вахрушева К. П., Лебедева Л. В., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 4, 20—21

Образование пересыщенных р-ров сульфата кальция (гипса) при нейтр-ции чистой H_2SO_4 и древесных гидролизатов зависит от присутствия в этих р-рах целлодекстринов. Декстрины вносились в форме р-ра, полученного при обработке опилок 72%-ной H_2SO_4 в течение 48 час. и нейтрализованного $BaCO_3$. Добавка целлодекстринов оказывает стабилизирующее действие на р-ры $CaSO_4$, препятствуя его выпадению, даже при выпаривании. А. К.

66766. Защита древесины с помощью глубокой пропитки. Энгельбрехт (Holzschutz nur bei angemessener Eindringtiefe. Engelbrecht L.), Bauwelt, 1954, 45, № 46, 901—902 (нем.)

Дана классификация солей по растворимости и глубине проникновения в древесину. Приведены положительные свойства и недостатки этих солей и сравнительные данные о стоимости работы при нанесении требуемого кол-ва их. Обращено внимание на влияние влажности древесины в поперечном сечении на эффективность пропитки бревен. Б. Т.

66767. Характерные черты современной шведской целлюлозной промышленности. Стокман (Characteristic features of modern Swedish cellulose industry. Stockman Lennart), Svensk papperstidn, 1953, 56, № 14, 523—530 (англ.)

Производится отбелка крафтцеллюлозы (многоступенчатая с применением ClO_2), предгидролиз (применение разб. к-т), непрерывные варки сульфатцеллюлозы, использование побочных продуктов целлюлозного произ-ва, в частности таллового масла, получение спирта из отработанных сульфитных щелоков, их сжигание. А. Х.

66768. Использование древесины *Ailantus glandulosa* в бумажном производстве. Адамик (The use of *Ailantus glandulosa* as pulpwood. Adamik K. J.), Tappi, 1955, 38, № 9, A150—A153 (англ.); Zbl. Ges. Forstwesen, 1955, 74, № 2, 85—94 (нем.)

Древесина айланта (А) (родина северный Китай и Япония), использовавшаяся раньше в качестве декоративного растения, содержит (в %): 21,9 лигнина, 49 целлюлозы (Ц), 20,4 пентозанов и 5,7 метоксилов. По своему виду она напоминает европейский бук. В настоящее время из А путем щел., кислотной обработки получена с высоким выходом Ц (49,2—54,5%) с относительно высокой степенью белизны. Ц отбеливается при незначительном расходе Cl. Сравнительно с другими видами, Ц показывает высокую прочность и может применяться в бумажной пром-сти наряду с Ц из осины и других лиственных пород; пригодна в качестве сырья для искусств. шелка, для улучшения поверхностных свойств бумаги для печати, для частичной замены сульфитной Ц в тонких и среднетонких писчих бумагах, пергаменте и гигиенической бумаге. Ю. В.

66769. Способ циркуляции щелока при сульфитной варке. Свобода (Umwälz-Verfahren beim Sulfitkoch-Prozeß. Swoboda Otto), Öster Papier-Ztg., 1953, 59, № 10, 9, 11, 13; № 11, 11, 13 (нем.)

Рассмотрены вопросы снижения накипи на отдельных частях варочного оборудования; влияние отдельных компонентов варочной к-ты на динамику ее образования и использования доломитов при изготовлении варочной к-ты. Дано обоснование конструкции установки для циркуляции щелока. Приведена схема лабор. установки, использованной при исследованиях процесса образования накипи. М. Б.

66770. Сульфитные варки. VI. Аномальные явления при сульфитных варках. Нокихара, Фуруно (サルファイト蒸解の研究. 第6報 . チオ硫酸塩による異常亜硫酸蒸解について. 軒 原榮三, 古野清一), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 12, 926—929 (япон.)

Еловую щепу обрабатывали в автоклаве с р-ром сульфита (общее содержание в котором SO_2 3,9%), при модуле 1 : 9 с добавлением различных кол-в (до 3 *г/л*) $S_2O_3^{2-}$ при 140° в течение 12 час. Исследована природа полученной целлюлозы. В присутствии более 2,1 *г/л* $S_2O_3^{2-}$ была получена окрашенная целлюлоза, содержащая много лигнина (>10%). Конц-ия тиосульфата остается постоянной при соотношении CaO к древесине в пределах 3,8—6,3%. Часть V см. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1952, 55, 342—345 Chem. Abstrs, 1954, 48, 14192. Katsyga Ikouge

66771. Сульфитная варка и регенерация химических реагентов. Боришек (Sulfitové varenie a regenerácia chemikalií. Borišek Rudolf), Papir a celulosa, 1955, 10, № 10, 194—196 (словац.; рез. русс., нем., англ.)

Рассмотрены возможности регенерации хим. реагентов при сульфитной варке. Показано, что для небольших з-дов целесообразно сжигание отработанных сульфитных щелоков с регенерацией S. А. Х.

66772. Производство сульфатной целлюлозы из смеси хвойной и лиственной древесины. Мацулев Г. С., Бум. пром-сть, 1956, № 5, 16—17

Освоено произ-во целлюлозы (Ц) из лиственных пород древесины как путем раздельных варок, так и путем варок смешанных пород древесины. Для уменьшения сорности Ц и расхода щелочи древесину подвергают окорке. Для получения Ц марки А можно использовать лиственную древесину в кол-ве 20%. А. Х.

66773. Использование отходов крафтцеллюлозы (сучков). Миллар, Пьетт, Оуэн (Utilization of kraftknotter rejects. Millar Ralph E., Piette James M., Owen John J., Jr. Tappi, 1955, 38, № 10, 604—607 (англ.)

Повторное дефибрирование отходов от сучкоотделителя (ОС) и плоских сортировок и сортирование не обеспечивают выработки качеств. картона при добавлении

их в массу. Опыты по проведению повторных варок ОС отдельно и совместно со свежей щепой показали нецелесообразность смешивания щепы с сучковой массой. Установлена зависимость между выходом целлюлозы (Ц) из сучковой массы, расходом химикалий и жесткостью Ц, а также необходимость дефибрирования ОС перед варкой. Варки, проведенные в производственном масштабе, обеспечили 65%-ный выход Ц при перманганатном числе — 33. М. Б.

66774. **Влияние сульфидности на качество небеленой и беленой сульфатной целлюлозы. Максимов В. Ф.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та, 1955, № 3, 39—43

Увеличение сульфидности щелока (С) при сульфатной варке целлюлозы (Ц) благоприятно сказывается на качеств. показателях Ц, ее выходе и скорости варочного процесса. При увеличении С в Ц сохраняется гемицеллюлозная часть древесины, уменьшается деструкция и повышаются механические свойства Ц. При С 10% фракции Ц со степенью полимеризации от 800 до 1200 составляют ~35%, при С 32% >46%. Наибольшее увеличение разрывной длины, числа двойных перегибов, а также улучшение большинства других показателей наблюдается при увеличении С от 10 до 32%, при дальнейшем повышении С показатели изменяются медленно. Выход Ц при С 10, 32 и 54% составил соответственно 41,6, 44,1 и 45,3%; продолжительность варки соответственно 7, 6 и 5,5 час. Отбелка Ц, сваренных при С 10, 32 и 54%, показала, что вязкость и содержание пентозанов, а вместе с ними и механич. свойства беленой Ц с повышением С сильно возрастают. Максим. рост большинства показателей наблюдается при увеличении С в интервале 10—32%. Отбеливаемость Ц, сваренных при С выше 32%, ухудшается. Для получения высококачеств. беленой Ц рекомендуется варка при С ~30%. М. Ш.

66775. **Влияние хлорирования на целлюлозу. Шедо, Заложник** (Vplyy chlorácie na celulózu. Šedo A., Záložník E.), Papir a celulosa, 1956, **11**, № 4, 74—76 (словац.; рез. русс., нем., англ.)

Приведены оптимальные условия хлорирования, применение которых возможно без изменения технологии и без особых затрат. А. Х.

66776. **Полухимическая и химическая варки древесины твердых пород с сульфитом и бисульфитом натрия с повышенным выходом целлюлозы. Хасбанд** (Semi-chemical and high-yield chemical pulping of hardwoods with sodium sulphite and sodium bisulphite. Husband R.M.), Paper Mill News, 1954, **77**, № 12, 44—46, 48, 50 (англ.)

Приведены результаты варок древесины белой березы и тополя в полупроизводственных условиях, при 173° в течение 2—4 час. с различным содержанием сульфита (I) и бисульфита (II). Отмечается, что удаление пентозанов из древесины в процессе варки зависит лишь от т-ры варки и pH среды (от 4,0 до 6,5). Конц-ия SO_2 в щелоке не оказывает влияния на процесс удаления пентозанов. Делигнификация щепы ускоряется за счет увеличения времени варки, повышения т-ры и конц-ии II. Варка с 10% I обеспечивает увеличение выхода полуцеллюлозы до 74% и улучшает ее механич. прочность с дополнительным повышением последней в процессе отбелки. Варка березовой щепы с II (14,1 Na_2CO_3 и 8,5 S) обеспечивает выход (55%) хим. целлюлозы с хорошей механич. прочностью. М. Б.

66777. **О методах предотвращения подгара щепы. Андабурский С. И., Алехин В. Е.,** Бум. пром-сть, 1956, № 5, 22—23

Рекомендуется удаление воздуха путем небольшой, 10-минутной пропарки щепы. Более длительная пропарка, вследствие высокой т-ры греющего пара (240—270°), вызывает увеличение непровара. Наиболее надежными и совершенными способами устранения подгара являются непрерывное удаление газа из котла в течение заварки и автоматизация сдувок. См. РЖХим, 1956, 52738. А. Х.

66778. **Определение исходных технологических параметров для проектирования опытной непрерывной установки при атмосферном давлении для производства полуцеллюлозы из тростника. Финкель** (Stabilirea parametrilor tehnologici de bază pentru proiectarea unei instalaţii experimentale cu fierbere continuă, la presiune atmosferică, care să producă paste semichimice din stuf. Finkel M.), Ind. lemn., celul. şi hîrt., 1956, **5**, № 3, 128—133 (рум.; рез. русс., нем.)

Приведены результаты лабор. работ, режим размола сваренного материала (продолжительность, т-ра, конц-ия) и пропитки щелочью. А. Х.

66779. **Химическая сущность процесса отбелки. II. Отбелка гипохлоритом. Боррусо, Чераджоли** (Chimica della sbianca. II. Sbianca con ipoclorito. Borruso D., Ceragioli G.), Ind. carta, 1954, **8**, № 4, 41—49 (итал.)

Обзор по вопросу влияния гипохлорита на содержащиеся в целлюлозе лигнин, красящие в-ва, на прочность целлюлозы и на степень ее отбеливания. Библ. 52 назв. Часть I см. РЖХим, 1955, 4832. И. З.

66780. **Отбелка целлюлозы при сверхвысокой концентрации. Рапсон** (Ultra-high density bleaching of chemical pulp. Rapson W. Howard), Paper Mill News, 1954, **77**, № 34, 15—17, 18 (англ.)

Указано применение ClO_2 для отбелки целлюлозы на целлюлозно-бумажных з-дах Канады, Германии, Швеции, США. Целлюлоза, отбеленная ClO_2, получается более высокой степени белизны и высокой степени полимеризации, по сравнению с другими способами отбелки. Применение ClO_2 упрощает и удешевляет отбелку. Л. М.

66781. **Отбелка древесной массы гидросульфитом. Спарроу** (Bleaching groundwood with hydrosulphite. Sparrow D. B.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № **12**, 148—151 (англ.)

Na-соли конденсированных полифосфатов и этилендиаминтетрауксусной к-ты применяют в качестве дезактиваторов металлов, что позволяет ввести в практику целлюлозно-бумажной пром-сти отбеливание гидросульфитом (I). Добавление дезактиваторов к I не только обеспечивает однородность процесса отбелки, но и значительно повышает белизну. Проведенные лабор. исследования показали наибольшую эффективность отбелки при следующих условиях: кон-ция массы 1—4% (масса подается на отбелку горячей, после размола, для экономии пара), конц-ия I не выше 1,2—1,5%, добавление ~0,5% дезактиватора, т-ра ~82° (71—82°), pH 5—7, быстрое перемешивание массы с I и исключение доступа воздуха в процессе отбелки. В качестве материала для аппаратуры наиболее пригодна некорродирующая при отбелке нержавеющая сталь. Приведена схема и дано краткое описание произ-ва. Ю. В.

66782. **Общая дискуссия о целлюлозе. Часть I. Фибриллярная структура волокон древесной целлюлозы. Стениус** [The general discussion on cellulose (held in Stockholm on July 31 st 1953) Part 1. The fibrillar structure of the wood cellulose ibre. Stenius Åke S-son), Svensk papperstidn. 1954, **57**, № 1, 9—18 (шведск.)

Отчет о дискуссии, посвященный тонкой структуре и хим. составу волокон древесной целлюлозы, в отделении 13-го Международного конгресса по чистой и прикладной химии в Стокгольме (Швеция). Ю. В.

66783. **Заметка о гемицеллюлозах некоторых лубяных волокон. Мазумдар** (A note on the hemi-

ХИМ

celluloses of some bast fibres. Mazumdar A. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C), **14**, № 10, B542—B544 (англ.)

Произведены анализы волокон джута, льна, конопли *Crotalaria juncea*, конопли *Cannabis sativa*, *Hibiscus cannabinus*, *Hibiscus sabdariffa*, *Urena lobata*. В нерастворимых в спирте гемицеллюлозах, выделенных из указанных волокон, определены зола, CO_2, фурфурол, OCH_3, кислотность и общее кол-во сахаров после гидролиза (в пересчете на ксилозу). Приведены анализы Ва-солей монометилбиуроновой к-ты, выделенных из части упомянутых волокон. Ю. В.

66784. **Сорбция и десорбция воды на очищенных препаратах целлюлозы различных сортов хлопка в разные периоды вегетации. Усманов Х. У., Словинская В. М.,** Докл. АН УзССР, 1953, № 4, 23—27

66785. **Диффузия активных молекул в ориентированные полимеры. Действие кислот и оснований на целлюлозные волокна. Набухание, мерсеризация. Шеден** (Penetrazione di molecole attive nei polimeri ordinati. Azione degli acidi e delle basi sulle fibre di cellulosa. Rigonfiamento, mercerizzazione. Chedin J.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 7, 560—563 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Исследуется действие «активных молекул» на высокополимерные соединения, в частности, конц. водн. р-ров HNO_3 и NaOH на целлюлозу. Рентгенограммы целлюлозных волокон, мерсеризованных: а) 18—20%-ным р-ром NaOH и б) 68 — 69%-ной HNO_3, аналогичны. На основании результатов эксперим. исследований делается вывод о том, что часть доступных гидроксильных групп целлюлозы реагирует с водой, образуя в равновесной системе различные гидраты. Д. К.

66786. **Поведение целлюлозы в растворах едкого натра. Анкер-Раш, Мак-Карти** (Behaviour of celluloses in sodium hydroxide solutions. Anker-Rasch Ole, McCarthy Joseph L.), Norsk Skogind., 1954, **8**, № 10, 329—333 (англ.; рез. норв.)

Получены рентгенограммы и изотермы сорбции водяного пара для образцов целлюлозы (Ц) хлопковой, древесной беленой сульфитной и беленой крафт-целлюлозы, выделенной из твердых древесных пород, обработанных р-рами NaOH различных конц-ий. Из рентгенограмм вычислена степень кристалличности Ц, а также степень перехода Ц из модификации **I** в **II**. Степень кристалличности для всех образцов Ц резко уменьшается с 65—68% до величин ниже 50% после обработки р-рами NaOH определенной конц-ии: для сульфитной Ц при обработке 6,5—7%-ным р-ром NaOH, для крафт-Ц 7 —7,5%-ным, для хлопковой Ц 8—8,5%-ным р-ром NaOH. После обработки р-рами NaOH этих же кон-ций изотерма сорбции воды Ц возрастает с 7 до 10%. Переход модификации Ц **I** в модификацию **II** наблюдается также после обработки Ц р-рами NaOH в узком пределе конц-ий, которые для всех образцов Ц несколько превышают указанные выше пределы перехода из **I** в **II**. Повидимому, при обработке Ц щелочью сначала образуется лабильная форма Ц (ЦI), затем она переходит в щел. Ц (Ц NaOH), которая после обработки водой превращается в Ц **II** по схеме: ЦI + NaOH $\leftrightarrows$ ЦI* $\longrightarrow$ щелочная ЦI $\rightleftarrows$ Ц **II** + NaOH. А. П.

66787. **Кислотные свойства целлюлозы. Конов** (Die sauren Eigenschaften der Cellulose. Konow Ruben, von), Paperi ja Puu, 1953, **35**, № 5, 220—228 (нем.)

66788. **Окисление целлюлозы хромовой кислотой. Кхуда, Кхундкар** (Chromic acid oxidation of cellulose. Khuda M. M., Khundkar M. H.), Pakistan J. Scient. Res., 1955, **7**, № 2, 41—46 (англ.)

Окисление целлюлозы (Ц) 5—10%-ной хромовой к-той (**I**) при т-ре ~20° происходит очень энергично; потребление O_2 колеблется в пределах 1,5—3,0 атомов на элементарное звено Ц. Потребление **I** следует р-ции 1-го порядка, за исключением начальной стадии, где **I**, возможно, адсорбируется на волокне. Суммарное потребление **I** пропорционально ее начальной конц-ии. В случае воздействия **I** в меньших конц-иях (1—3%) под давл. 116°, адсорбция **I** значительно больше: получаемый продукт, «бурая окси-Ц», содержит 12—30% золы. Часть адсорбированного Cr связана в виде хромата (экстрагир. 5% щелочью), а остальной, возможно, в виде Cr^{3+}. Часть последнего прочно связана с «очищ. окси-Ц» и удерживается даже при кипячении с 5% HCl. Значительное кол-во окисленной Ц при очистке растворялось, что указывало на образование карбоксильных и редуцирующих групп. Кол-во адсорбированного на волокне Cr пропорционально начальной конц-ии **I**. В. В.

66789. **Надежность и области применения метода измерения вязкости природной и регенерированной целлюлозы для определения степени полимеризации. Крсек** (Zuverlässigkeit und Anwendungsbereich von Viskositätsmessungen an nativen und regenerierten Zellulosen zur Ermittlung des Polymerisationsgrades und des Schädigungsfaktors. Krsek Hans-Werner), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, **5**, № 3, 151—154 (нем.)

Излагаются основные требования, обеспечивающие получение точных результатов при вискозиметрич. определениях степени полимеризации (СП) целлюлозы. При определении СП хлопка образцы должны содержать не менее 95% целлюлозы. Большие отклонения наблюдаются при анализе неочищ. хлопка. В неочищ. лубяных волокнах, напр. льна, содержится до 10—15% примесей пектиновых в-в, белков и лигнина, вызывающих большие отклонения от действительного значения СП (до 300). Особое внимание следует обратить на определение СП матированных волокон. Вязкость таких волокон, определенная по капиллярному методу, всегда ниже вязкости по методу падающего шарика. П. Ч.

66790. **Влияние молекулярной неоднородности вискозной сульфитной целлюлозы на ее реакционную способность. Аким Л. Е., Килькки В. Е.,** Бум. пром-сть, 1953, № 10, 5—9

Рекомендуется определение степени молекулярной неоднородности целлюлозы (Ц), так как только Ц с малым содержанием низкомолекулярных фракций со степенью полимеризации до 200 и полным отсутствием высокомолекулярных фракций со степенью полимеризации выше 1200 отличается хорошей реакционной способностью и дает легко фильтрующиеся вискозные р-ры. А. Х.

66791. **Растворы производных целлюлозы. Мур** (Solutions of cellulose derivatives. Moore W. R.), Chem. Age, 1956, **74**, № 1905, 191—195 (англ.)

Обзор современных взглядов на природу р-ров и механизм взаимодействия между производными целлюлозы (нитраты, первичные и вторичные ацетаты и этилцеллюлоза) и р-рителями. Ю. В.

66792. **Промышленное производство нитратов целлюлозы. Колдуэлл, Криэи** (The manufacture of industrial cellulose nitrate. Caldwell W. A., Creasy J. J.), J. Oil and Colour Chemists, Assoc., 1955, **38**, № 8, 431—454 (англ.)

Изложены современные взгляды на нитрование целлюлозы, теория и практика нитрования нитрующей смесью (соотношение между содержанием N и крепостью к-ты). Описано произ-во нитроцеллюлозы с последующей стабилизацией кипячением, способы понижения вязкости готового продукта, а также произ-во плотной нитроцеллюлозы из древесной массы с обезвоживанием

продукта с помощью спирта. См. РЖХим, 1955, 27782. Ю. В.

66793. Карбоксиметилцеллюлоза. Штавиц (Carboxymethylcellulose (CMC). Stawitz J.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 10, 304—305 (нем.)

Строение и свойства карбоксиметилцеллюлозы, как защитного коллоида, и применение ее в различных отраслях промышленности. А. Я.

66794. Окисление черного щелока и дезодорация сульфатцеллюлозного производства. Райт (Black liquor oxidation and the problem of odor reduction in sulphate pulping. Wright R. H.), Chem. in Canada, 1953, **5**, № 8, 27—30 (англ.)

Опыты по окислению отработанных щелоков сульфатцеллюлозного произ-ва, проведенные в лабор. и полузаводских условиях, указывают на возможность снижения запаха отходящих газов и потерь серы. А. Х.

66795. Сравнительный анализ измерений коррозии варочных котлов. Сводный отчет № 2 подкомитета TAPPI по коррозии варочных котлов. Шуматов, Типл (Comparative analysis of digester corrosion measurements. Tappi Digester corrosion subcommittee summary report № 2. Shoumatoff N., Teeple H. O.), Tappi, 1955, **38**, № 4, 202—207 (англ.)

Приведены результаты 55000 замеров толщины стенок на более чем 80 варочных котлах и сделаны выводы, что: 1) за последние годы не замечается увеличения интенсивности коррозии, 2) некоторое колебание разъедания на одних и тех же з-дах ставится в связь с колебаниями сульфидности, а различия коррозии между отдельными з-дами относятся к использованию на некоторых из них элементарной S. Намечено дальнейшее изучение действия элементарной S, 3) на большинстве з-дов мягкая сталь оказалась удовлетворительным материалом для варочных котлов, 4) повидимому, вязкая, кремнеуглеродистая и спец. сталь для варочных котлов хуже сопротивляется коррозии, чем чаще применяемая сталь ASTM A285—C, 5) лучшие результаты достигаются применением стали Inconel и нержавеющей стали 316, 6) ускоренное разъедание в некоторых случаях надо объяснить механич. и производственными причинами. М. Н.

66796. Возможные усовершенствования в установившейся практике анализов технической целлюлозы. Фаррингтон (Possible improvements in the routine analysis of ordnance pulp. Farrington J. F.), Tappi, 1954, **37**, № 10, 190A—193A (англ.)

Рассмотрены методики анализов для контроля качества технич. целлюлозы. Показано, что более однородное и быстрое фильтрование целлюлозы происходит при употреблении тигля Гуча № 4 с фильтровальной бумагой № 42 и прокладкой из стеклянной ваты. Скорость фильтрования при этом составляла 420 *мл* р-ра в 7—8 мин. Усовершенствование процесса фильтрования улучшает воспроизводимость и точность результатов анализа. М. Ч.

66797. Исследование возможности сокращения времени сушки и кондиционирования образцов при быстром контроле качества целлюлозы. Экстам (Investigations concerning the possibilities of reducing the drying and conditioning time of the test sheets at rapid testing of chemical pulp. Ekstam Torsten), Paperi ja Puu, 1955, **37**, № 7, 265—272 (англ.)

Проведена серия опытов с различными сортами целлюлозы (Ц) (сульфитная беленая и небеленая и сульфатная небеленая) при размоле (на мельнице Лампена и ролле системы Валлей) до 20, 40 и 60° Ш. Р. и отливе по методу А 1011 при различных условиях сушки и времени кондиционирования перед испытанием их механич. прочности. Установлена возможность сокращения времени сушки до 40—50 мин. без изменения механич. свойств Ц и времени кондиционирования до 0,5 часа при относительной влажности воздуха 65%, также без влияния на результаты последующих испытаний. По методу А 1011 сушка предусматривается в течение 2 час. и время кондиционирования 4 часа. Общее время испытания качества Ц (размол, отлив, сушка, акклиматизация и испытания механич. прочности) по ускоренному методу составляет ~3 час. Такой ускоренный метод рекомендуется для производственного контроля с периодич. проверкой его результатов по стандартному методу А 1011. Отмечается, что ускоренный метод сушки образцов на листоотливных аппаратах системы Рапид-Кетена также дает результаты, отличные от результатов, получаемых при испытании по методу А 1011. М. Б.

66798. Определение общего количества натрия в сульфатных щелоках при помощи пламенного фотометра. Доманский (Stanovenie celkového sodíka v sulfátových výluhoch plamenným fotometrom. Domansky Radislav), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 1, 32—38 (словац.; рез. русс., нем.)

Результаты определения при помощи пламенного фотометра совпадают с результатами определения весовым и объемно-весовым методами. Малые кол-ва калия и кальция, иногда встречающиеся в сульфатных щелоках, незначительно влияют на точность фотометрич. определения натрия. А. Х.

66799. Современные тенденции в размещении и проектировании целлюлозно-бумажных предприятий. Хертер (Modern trends in layout and design of pulp and paper mills. Hurter A. M.), Pulp and Paper Mag. Kanada, 1955, **56**, № 7, 115—134; Engng J., 1955, **38**, № 6, 763—778 (англ.)

Основной тенденцией в развитии целлюлозно-бумажной пром-сти является объединение предприятий, перерабатывающих древесину, в комбинаты, непрерывность и автоматизация производственных процессов; снижение отходов при окорке, рафинирование отходов, использование оборотных вод, регенерация химикатов, произ-во спирта, дрожжей, пластиков на основе лигнина и т. п.; развитие сульфат-целлюлозного произ-ва (использование хвойных, лиственных, трав), произ-ва полуцеллюлоз. Для новых древесно-массных з-дов характерно применение магазинных дефибреров большой мощности (на малых предприятиях применяют прессовые дефибреры). Отмечается применение в варочной к-те сульфит-целлюлозных з-дов оснований натрия, магния и аммония, горячая регенерация сдувочных газов и непрерывная промывка целлюлозы, применение вибрирующих сортировок и центробежных очистителей, многоступенчатой отбелки, новых отбеливающих агентов: перекиси и двуокиси хлора, быстроходных конических мельниц и дисковых рафинеров, усовершенствование отдельных узлов бумагоделательной машины (М) и повышение скоростей. Оптимальной рабочей шириной М считается теперь 6 *м*, обычная скорость М для газетной бумаги 480 *м/мин.*, а проектная 600—750 *м/мин.* Высокосортные бумаги вырабатывают на М шириной 3—5 *м*, при рабочей скорости до 300 *м/мин.* С. И.

66800. Влияние гемицеллюлоз волокон древесной массы на свойства бумаги. Котролл (The bearing of the hemicelluloses of wood pulp fibres on their paper making properties. Cottrall L. G.), Paper-Maker, 1954, **128**, № 3, 202, 204, 206—207 (англ.)

Обзор. Библ. 24 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 50692. Ю. В.

66801. О непрерывном размоле в роллах. Гинзбург Л. И., Бум. пром-сть, 1956, № 4, 19—21

Рекомендуется обычные роллы до замены их спец. непрерывно действующими аппаратами переводить на непрерывную работу. В 1-й по ходу ролл должно по-

ХИМ

ступать хорошо распущенное волокно. При несоблюдении этого условия массу необходимо пропустить через конич. мельницу или гидрофайнер. Поступление массы в 1-й по ходу ролл должно быть непрерывным и равномерным, конц-ия должна поддерживаться по возможности постоянной. Уровень массы в роллах должен быть постоянным и близким к полному. А. Х.

66802. **Влияние присадки на удельный расход электроэнергии. Тумбин П. А.**, Бум. пром-сть, 1956, № 4, 14

Приведены результаты опытов по размолу беленой целлюлозы в жидком виде на двух конич. мельницах третьей величины. Размалывающая площадь мельниц 4 $м^2$ и число оборотов ротора 350 в мин. Диаметр его 1000/500 *мм*, длина 1750 *мм*, мощность электродвигателя 235 *квт*. Показано, что увеличение усилия присадки, которое в свою очередь вызывает повышение силы тока, уменьшает удельный расход электроэнергии в *квч/т* × °ШР. Увеличение усилия присадки при работе одной мельницы не снижает ее производительности, а при работе 2х, с последовательным пропусканием через них массы, несколько уменьшает. А. Х.

66803. **Образование пены и ее устранение. Мань** (A hab képzödése es kiküszöbölése. Mány Gyula), Papier-es nyomdatechn., 1955, **7**, № 11, 363 (венг.)

Рассматривают причины образования пены при произ-ве бумаги и рекомендуют пеногасители ($Al_2(SO_4)_3$, жидкое стекло, газойль, сырой глицерин, скипидар и т.д.). Г. Ю.

66804. **Теоретическое исследование сопротивления бумаги и картона разрыву при натяжении. Ле-Каше** (Contribution à l'étude théorique de la résistance à la rupture par traction des papiers et cartons. Le Cacheux P.), Papeterie, 1953, **75**, № 10, 659, 661, 663—665, 667, 669, 671, 673 (франц.)

Выведены ур-ния и сделаны расчеты сил, обусловливающих сопротивление бумаг (картонов) разрыву при растяжении с установлением направлений их действия. Рассчитан модуль эластичности бумаги. М. Б.

66805. **Влияние разности скоростей движения сетки и потока массы на формование бумажного полотна на сетке бумагоделательной машины. Андерсон, Бергстрём** (Arkbildningen på pappersmaskinens vira, inverkan av hastighetsskillnaden mellan mäld och vira. Andersson O., Bergström J.), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 20, 735—740 (швед.; рез. англ., нем.)

Исследовалось влияние на формование бумажного полотна разницы между скоростями движения массы (v_M) и сетки (v_C) на лабор. бумагоделательной машине столового типа. Отбор образцов бумаги, с последующим высушиванием их, производился на участке между гауч-прессом и первым прессом. Разница между v_M и v_C осуществлялась путем изменения v_M от 80—120 *м/мин* при постоянной v_C (1-е опыты 100 *м/мин* и последующие 150 и 200 *м/мин*). v_M регулировалась изменением высоты выпускной щели (под линейкой), при выработке бумаги из 100% небеленой сульфитной целлюлозы с помолом 30° Ш. Р. При проведении работы замерялось кол-во воздуха, просасываемого через полотно бумаги на последнем сосуне. Установлено, что при v_M 130 *м/мин* и v_C 140 *м/мин* удаляется через сосун наименьшее кол-во воздуха, а отливаемая бумага отличается наиболее равномерным просветом, при улучшении остальных показателей качества. Увеличение или уменьшение разности между v_M и v_C приводит к ухудшению качества бумаги, при сильной флокуляции волокна в массе на сетке. Лучшее формование бумаги во всех опытах получено, когда v_C на 10—20 *м/мин* превышает v_M. Изменением длины фартука могут быть улучшены условия формования бумаги. Изменение разности между v_M и v_C изменяет распределение скоростей движения волокна в толще массного потока, проходящего по сетке. Верхние слои массы, при $v_M = v_C$, соприкасающиеся с воздухом, испытывают меньшую силу трения и движутся быстрее, чем слои массы вблизи сетки, нарушая беспорядочное, но равномерное расположение волокон, наблюдаемое в массе при выпуске ее на сетку. М. Б.

66806. **Удаление воды из бумажного полотна на бумагоделательной машине. Шпрехер** (L'extraction de l'eau dans les machines a papier. Sprecher J.), Techn. eau, 1953, № 78, 29—34 (франц.)

66807. **Аналитический подход к проблеме сушки тонких волокнистых листов на многоцилиндровых машинах. Ниссан, Кей** (An analytical approach to the problem of drying of thin fibrous sheets on multicylinder machines. Nissan A. H., Kaye W. G.), Tappi, 1955, **38**, № 7, 385—398 (англ.)

Выведена ф-ла для расчета т-ры бумажного листа в процессе сушки на бумагоделательной машине на каждом сушильном цилиндре по фазам, а также ф-лы для расчета влажности бумаги (Б) в периоде постоянной и падающей скорости сушки. В основу расчета положен принцип, согласно которому испарение влаги из Б происходит на открытой поверхности сушильного цилиндра и в промежутках между сушильными цилиндрами, тогда как на сушильной поверхности под сукном испарения не происходит, но Б приобретает тепло и расходует его на испарение влаги в остальных фазах процесса. Аналитич. расчет, проведенный для большой газетной машины, дал хорошее совпадение результатов с практич. замерами. Приведена дискуссия по данному исследованию и отмечено выступление Монтгомери, возражающего против концепции, принятой авторами, что под сукном не происходит испарения, с указанием, что если бы авторы произвели расчет т-р Б на тихоходной машине, то получили бы недопустимо высокие значения. С. И.

66808. **Бумага и бумажное производство. Обработка бумаги-основы для бумаг различного назначения. Крейг** (Paper and papermaking. Treating base papers for the converter. Craig F. A.), Paper and Print, 1953, **26**, № 2, 146, 148, 150, 152 (англ.)

Дана характеристика материалов для произ-ва бумаги-основы, предназначенной для выработки абразивной, фотографической, художественной, гуммированной, бумаг с покрытием, оберточной, картографической и других специальных бумаг, а также картона и их произ-ва. Л. М.

66809. **Получение водонепроницаемых бумаг на бумажной машине (метод пропитки сырого и полусырого бумажного полотна). Милов Б. Г., Николаевская Е. Е.**, Мат. ин-та (Центр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти), 1953, № 40, 171—184

В качестве эффективного способа получения водонепроницаемых бумаг рекомендуется обработка сырого бумажного полотна гидрофобными в-вами при помощи пропитки в ванне, установленной в конце прессовой или в середине сушильной части бумажной машины, или опрыскивающих устройств. А. Х.

66810. **Растворы — эмульсии — дисперсии. Мартен** (Solutions — emulsions — dispersions. Martin Gerard), Papeterie, 1954, **76**, № 7, 434—435, 437, 439, 441; № 8, 495, 497, 499, 501; № 9, 549, 551, 553, 555, 557, 559 (франц.)

О свойствах мономеров (винилхлорид), термопластичных полимеров (поливинилхлорид, полиэтилен, полистирол), р-ров, эмульсий, дисперсий на их основе,

поверхностноактивных в-в с точки зрения их применения в бумажной пром-сти. Н. Р.

66811. Волокнистый наполнитель. Крейг (Fibrous filler. (Hydrous calcium silicate) Craig W. L.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 9, 116—119 (англ.)

Волокнистый наполнитель (ВН) состоит из 20% волокнистого материала и 80% кремнекальциевого пигмента ($CaO \cdot 4SiO_2 \cdot 3H_2O$). Для его получения размолотое целлюлозное волокно обрабатывают р-ром $CaCl_2$, а затем при интенсивном перемешивании р-ром силиката натрия. Получающиеся в результате р-ции чрезвычайно мелкие частицы силиката кальция закрепляются на поверхности целлюлозного волокна. pH у ВН (10,5) снижается до желаемого значения добавлением р-ра $Al_2(SO_4)$. Даны рецептура и расчеты расхода сырьевых материалов и схемы производственного процесса произ-ва ВН. Приведены сравнительные данные качества бумаг, изготовленных с добавлением в массу TiO_2 и ВН. Применение ВН особенно целесообразно при изготовлении различных печатных сортов бумаги, так как этим обеспечивается улучшение их печатных свойств. М. Б.

66812. Волокнистый наполнитель — новый пигмент для бумажной промышленности. Денем (Fibrous filler—a new pigment for the paper industry. Denham F. H.), Tappi, 1955, **38**, № 7, A115—A116 (англ.)

Наполнитель готовится из целлюлозы, размолотой до 36° ШР, $CaCl_2$, Na_2SiO_3 и сернокислого глинозема. Готовый пигмент состоит из 20% волокна и 80% $CaSiO_3$. В качестве волокнистой части пигмента может применяться беленая и небеленая целлюлоза, бумажный брак и даже древесная масса. Для его изготовления размолотое волокно размешивают с р-ром $CaCl_2$ и добавляют р-р Na_2SiO_3 при интенсивном размешивании, а затем р-р сернокислого глинозема до pH 4,5—5,0. Время контакта р-ра $CaCl_2$ с волокном должно быть не менее 30 мин. Отмывка наполнителя от растворимых продуктов р-ции не обязательна. Конц-ия готового наполнителя 6—7%. Применяется для наполнения газетных, офсетных, документных, санитарно-гигиенич. бумаг, картонов и для мелования. С. И.

66813. О набухании целлюлозного картона в зависимости от pH среды. Юрьев В. И., Скурина Г. М. Мат. Ин-та (Центр н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти), 1953, № 40, 139—147

66814. Машина для формования листовых материалов. Хейс, Лобер (The forming machine on monolithic sheet production. Hayes Frank, Loeber F. Carlton), Tappi, 1954, **37**, № 7, 164A—172A (англ.)

Описана конструкция новой машины для выпуска листового материала, в частности бумаги. Приведена дискуссия по вопросу конструкции машины (ее скорости) и введения смол и других добавок при обработке бумажной массы. Е. Х.

66815. Промывной барабан отбельного ролла с сифонной трубой. Джанджгава Ш. А. Бум. пром-сть, 1956, № 5, 20

Приведена схема промывного барабана отбельного ролла с сифонной трубой вместо черпаков. А. Х.

66816. Производство бумаги и его контроль. Томпсон (The manufacture and inspection of paper. Thompson G.), Engng Inspection, 1953, **17**, № 1, 28—37 (англ.)

66817. Проблемы микроскопического исследования бумаги. Бухер (Probleme der mikroskopischen Papieruntersuchung. Bucher Hans), Textil-Rundschau, 1955, **10**, № 4, 179—187 (нем.)

Указаны способы распознавания и идентификации путем специфич. окрашивания древесины хвойных и лиственных пород и некоторых однолетних растений (ковыля, пеньки, льна, джута, хлопка и разной соломы), древесной массы и целлюлозы из них, природы наполнителей, а также приемы исследования поверхности готовой бумаги (Б) и ее поперечного сечения. Для микроскопич. исследования поверхности готовой Б рекомендуется метод изготовления воскового слепка, рассматриваемого затем при помощи лупы. Для получения поперечного среза готовой Б складывают в пачку несколько одинаково направленных листов исследуемой Б, зажимают полученную пачку в ручном микротоне, проклеивают ее канифолью, производят нужный срез с помощью бритвенного лезвия, растворяют канифоль и получают таким образом чистые одинаково ориентированные поперечные срезы. Г. Б.

66818. Потенциометрическое определение кислотности (щелочности) бумаги. Богуславская (Potencjometryczne oznaczanie kwasowósci (alkaliczności) papieru. Bogusławska Krystyna), Prace Inst. celul.— papiern., 1956, 5, № 1, 38—42 (польск.; рез. русс., англ.)

Произведено потенциометрич. титрование водных вытяжек 6 разных бумаг. Водные вытяжки были получены экстрагированием бумаги в течение 1 часа в кипящей воде, не содержащей CO_2. Те же вытяжки титровали в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора. Установлено, что средняя погрешность измерения по потенциометрич. методу в 3—4 раза меньше, чем погрешность при обычном титровании. А. Х.

66819. Производственные методы контроля и оценки длины волокон, степени помола и обезвоживания бумажной массы. Шедивый (Měření a posuzování délky vlákna, stupně mletí a odvodňovací schopnosti papiroviny v provozní praksi. Šedivý Milan), Papír a celulosa, 1956, **11**, № 3, 51—54 (чеш.; рез. русс., нем.)

Отмечается необходимость обеспечения бумажной пром-сти скорыми и надежными методами контроля во всех технологич. отсеках. Описаны методы определения длины волокон и степени помола. А. Х.

66820. Фотоколориметрический метод определения смоляных кислот в канифольном клее. Винецкая Е. Я., Купленская А. А., Бум. пром-сть, 1956, № 1, 10—13

40 *мл* 0,5—1%-ной конц-ии водн. дисперсии канифольного клея и равный объем чистого петр. эфира сливают в конич. колбу с пришлифованной пробкой и взбалтывают 10 мин. на вибрационном аппарате, имеющем скорость 100 *об/мин*. В петролейную вытяжку вводят 10 *мл* 3%-ного р-ра уксуснокислой меди и снова взбалтывают на этом же аппарате 5 мин. Эфирный окрашенный слой сливают в кюветы с пришлифованными стеклами и колориметрируют с применением желтого светофильтра на любом дифференциальном фотоэлектроколориметре. Определение занимает 30 мин., степень погрешности 1,5—2% против 10% по принятому сейчас методу. М. Б.

66821 К. Делигнификация при помощи растворов гидротропных веществ и изучение процесса экстракции лигнина. Эмери (Delignification par les solutions hydrotropiques et étude de la lignine d'extraction.... Thèse. Eymery André. Grenoble. Ed. Ecole franc, papeterie, 1954, 156 p. ill.) (франц.)

66822 Д. О превращении в волокнистую массу путем ускоренных сульфитных варок и совместное действие химических и физических факторов на деструкцию целлюлозы. Корп (Über der kurzzeitigen Sulfitaufschluß und das Zusammenwirken chemischer und mechanischer Faktoren auf den Abbau der Cellulose. Korp Helmut. Diss. Techn. Hochsch. Graz,

XUM

1955, 86, Bl., ill. Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 11, 9 (нем.)

66823 П. Способ получения фурфурола и древесного угля. Фарбер (Method for producing furfural and charcoal. Farber Eduard) [Cumberland Corp.]. Пат. США 2725346, 29.11.55

Крупные куски древесины смешивают с древесными опилками, проходящими через сито размером 6 меш, в отношении от 10 : 1 до 10 : 10; нагревают до т-ры экзотермич. р-ции, при которой древесные опилки разлагаются (без заметного разложения крупных кусков) с образованием органич. к-т; последние являются катализаторами для превращения пентозанов, содержащихся в крупных кусках древесины, в фурфурол, который, по мере образования, удаляется из сферы, а остающаяся древесина при т-ре выше экзотермы превращается в древесный уголь. Г. Б.

66824 П. Средство для консервирования древесины. Гитон (Produits de conservation des bois. Guiton J. R.). Франц. пат. 1042371, 30. 10. 53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1408 (нем.)]

Средство, состоящее (в вес. %.) из 34 NaF, 41 $Na_2Cr_2O_7$ и 25 биарсенната Na, образует путем р-ции обмена в процессе пропитки повышенные кол-ва Na_3CrF_6 и $CrAsO_4$ и совершенно не содержит нитрофенола. М. А.

66825 П. Процесс получения целлюлозы посредством варки целлюлозусодержащих волокнистых растительных материалов при непрерывной циркуляции щелока через материал. Бертрам (Pocess in the production of pulp by the digestionn of cellulosic fibrous vegetable materials by circulation of lye trought the material. Bertram O.) [Bertram O. and Co.]. Англ. пат. 720004, 15.12.54 [Summary Curr, Liter. Brit. Cotton Ind. Res. Assoc., 1955, **35**, № 9, 321 (англ.)]

В циркуляционном процессе варки целлюлозусодержащих материалов с относительно небольшим объемом известкового щелока, накопленный в резервуаре под волокнистой массой шелок, после осаждения суспензии перекачивается поверх целлюлозного материала и фильтруется через массу, обратно в резервуар. Во время циркуляци свежий щелок подается в резервуар, чтобы поддерживать определенный уровень. Данный метод предотвращает разрушение целлюлозы под действием каустика, а также скатывание в комки волокнистой массы. Л. М.

66826 П. Получение целлюлозы. Бейт, Роджерсон, Пич (Production of cellulose. Bate Stanley C., Rogerson Walter A., Peach Francis G) [British Celanese Ltd]. Канад. пат. 513553, 7.06 55

Для очистки древесной целлюлозы (**I**), содержащей более 85% α-целюлозы и менее 3,5% пентозанов с целью получения **I**, пригодной для этерификации, **I** обрабатывают 17—19%-ным водн. р-ром NaOH при 50—55° в течение 45—90 мин. (в качестве единственной операции очистки), удаляют большую часть р-ра щелочи из обработанной массы при сохранении конц-ии р-ра, промывают массу водой, и в отдельных случаях еще подкисленной водой, содержащей менее 1% к-ты, до полного удаления щелочи и кипятят промытую массу с водой в течение 15—45 мин. при атмосферном давлении. Ю. В.

66827 П. Обессмоливание древесной целлюлозы. Рапсон, Уэйман (Deresination of wood pulp. Rapson William Howard, Wayman Morris) [Canadidian International Paper Co.]. Пат. США 2716058, 23.08.55

В водн. суспензию древесной целлюлозы вводят от 0,1 до 1% (считая на целлюлозу) обессмоливающего реагента, являющегося продуктом конденсации окиси этилена с одним из следующих соединений: октилфенолом, нонилфенолом, диоктилфенолом, лауриновым спиртом, талловым маслом, маслом из скорлупы плодов *Anakardium occidentale*, натуральной канифолью и гидрированной канифолью, представляющей смесь ди- и тетрагидроабиетиновой к-ты. В обессмоливающем реагенте окиси этилена содержится от 50 до 80 вес. %. Затем суспензию целлюлозы обрабатывают в течение 0,5—4 час. 2—12% NaOH (от веса целлюлозы) при т-ре приблизительно от 60 до 100°. Л. М.

66828 П. Способ ацилирования целлюлозы (Procédé d'acylation de la cellulose) [Sandoz Soc. An.) Франц. пат. 1087275, 22.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 155 (франц.)

Целлюлозу ацилируют, сохраняя ее волокнистую структуру, с помощью ацилирующей смеси, содержащей в качестве катализатора продукт р-ции H_2SO_4, ее производных или одной из их солей (H_2NSO_2OH, ацетилсерная к-та и т. п.), которые не образуют ионов SO_4 после разбавления водой или кипячения с разб. минер. к-тами. Эти продукты получают в готовой ацилирующей смеси, растворяя H_2SO_4, ее соли или ее производные и проводят р-цию до тех пор, пока проба, разбавленная водой или прокипяченная с разб. минер. к-той, не будет обнаруживать следы ионов SO_4. По варианту этого метода к ацилирующей смеси прибавляют растворимые амиды (ацетамид, диацетамид, пропионамид, мочевину и т. п.) для предотвращения окрашивания, возникающего при отсутствии этих вспомогательных в-в. Ю. В.

66829 П. Способ приготовления свободно рассыпающегося порошка из растворимой в воде Na-карбоксиметилцеллюлозы. Ригби (Verfahren zur Herstellung eines freifliessenden Pulvers aus wasserlöslicher Natrium-Carboxymethylcellulose. Rigby Ch. H.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Швейц. пат. 291802, 1.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 27, 6133 (нем.)]

Na-производное карбоксиметилцеллюлозы с волокнистой структурой увлажняют водн. спиртом [CH_3OH, C_2H_5OH; $CH_3CH(OH)CH_3$] и опрыскивают смесь при непрерывном перемешивании тонкораздробленной водн. жидкостью, напр. водой, до тех пор, пока прибавленной воды будет достаточно для желатинирования поверхностного слоя волокна, без нарушения рыхлой структуры массы; последняя, после высушивания и измельчения, легко смешивается с другими порошкообразными в-вами. Служит для приготовления очистительных средств и питательных препаратов. Ю. В.

66830 П. Способ переработки отработанных сульфат- и сульфитцеллюлозных щелоков. Эйриэс, Поллак (Verfahren zur Verarbeitung von Sulfat- und Natriumsulfitzellstoffablaugen. Aries Robert Sancier, Pollak Arthur). Пат. ФРГ 898844, 3.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4751 (нем.)]

К большому кол-ву циркулирующего горячего конц. р-ра Na_2S (**I**), содержащего суспензию Na_2CO_3 (**II**), непрерывно добавляют золу, получаемую сжиганием отработанных щелоков и содержащую преимущественно **I**, а также **II** и воду, таким образом, что р-р **I** постоянно остается концентрированным. Щелок непрерывно отводят и, после удаления суспендированного **II**, частично возвращают в процесс, добавляя к циркулирующей массе, а частично выпускают из процесса в виде конц. р-ра **I**. В процессе используют воду, остающуюся после промывки шлама **II**. Приложена схема процесса. Ю. В.

66831 П. Способ получения из отработанных сульфитных щелоков лигнина, реакционноспособного при низких температурах. Трюмплер (Verfah-

XUM

ren zur Herstellung von bei niedrigen Temperaturen reaktionsfahigen Lignin aus Sulfitablauge. Trümpler Rudolf). Швейц. пат. 300037, 16.09.54 [Wochenbl. Papierfabr., 1956, **84**, № 5, 1—56 (нем.)]

Из отработанного сульфитного щелока отгоняют свободный SO_2, прибавлением соединения металла осаждают лигносульфоновую к-ту в виде лигносульфоната, который обрабатывают H_2SO_4 для замены HSO_3 на OH, и отделяют образовавшийся сульфат металла; из прозрачного р-ра удаляют свободный SO_2 продуванием воздуха и выделяют лигнин прибавлением к прозрачному р-ру HCl (к-ты). Полученный лигнин реакционноспособен при низких т-рах и может быть использован в качестве сырья для получения искусств. термореактивных смол. Ю. В.

66832 П. **Способ облагораживания волокнистых материалов.** **Хансен, Келлер, Цейдлер** (Verfahren zur Veredelung von Fasermaterial. Hansen Otto, Keller Karl, Zeidler Gustav, [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 921300, 13.12.54 [Das Papier, 1955, **9**, № 7/8, 140 (англ.)]

На любой стадии процесса получения к волокнистому материалу прибавляют эмульсию или дисперсию эфироподобных производных метилольных соединений аминотриазинов. В. В.

66833 П. **Способ получения невоспламеняющейся массы для гомогенной пропитки водо- и газонепроницаемой бумаги и ткани.** **Нёйхаус** (Verfahren zur Herstellung einer nicht entflammbaren Masse zum homogenen Imprägnieren von wasser- und gasdichten Papieren und Geweben. Neuhaus Ewald jun) [Gebrüder Lohmann G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 909063, 4.03.54 [Das Papier, 1954, **8**, № 19/20, L108 (нем.)]

Водные эмульсии частично омыленных остатков перегонки жирных к-т, полученных окислением парафина и казеина, которому предварительно дают набухнуть, путем обработки его аммиаком, смешивают с неорганич. солями, напр. $MgCl_2$ и аминами, напр. с мочевиной. Амин необходимо прибавлять к неорганич. солям для предотвращения выпадения хлопьев из смеси жирных к-т и казеина. Ю. В.

66834 П. **Изделия из бумаги и способ их получения.** **Блейк** (Paper products and processes. Blake Edward S.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2723195, 8.11.55

Бумажный лист обрабатывают продуктом р-ции третичного амина (содержащего 3—11 атомов С и одну OH-группу, связанную с атомом С, который содержит не менее 1 атома Н), с сополимером из полимеризуемого винильного соединения, содержащего единственную группу $=C=CH_2$ и ангидрида дикарбоновой к-ты с ненасыщ. этиленовой связью, содержащего 4—8 атомов С. Указанный продукт р-ции содержится в листе в кол-ве, достаточном для придания последнему прочности во влажном состоянии. Ю. В.

См. также: 64628, 65053, 65130, 65141, 65145, 65911, 65931, 65951, 66692, 66973, 67245, 67212, 67292, 67444

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

66835. **Десять лет технического развития промышленности химических волокон в Германии.** **Посельт** (Zehn Jahre technische Aufbauarbeit in der deutschen Chemiefaserindustrie. Posselt Friedrich), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1956, № 1, 9—14 (нем.)

О реконструкции старых и строительстве новых з-дов вискозного, ацетатного и полиамидного волокна. Приложено 11 фото. А. П.

66836. **Сообщение о новых волокнах орлон и дакрон.** **Фрёлих** (Fortschrittsbericht über die neueren Fasern, wie Orlon, Dacron. Fröhlich H. G.), Z. ges. Textilind., 1955, **57**, № 12, 771—774 (нем.)

Доклад на Международной конференции по текстильным волокнам (Париж, 1954 г.) о результатах исследования свойств волокон и тканей из орлона и дакрона. А. П.

66837. **Некоторые вопросы производства волокна найлон.** **Холловей** (Some scientific problems in the nylon spinning industry. Holloway B. J.), School Sci-Rev., 1955, **36**, № 129, 174—192 (англ.)

Обзор. Библ. 4 назв. В. Д.

66838. **Целон — новое волокно фирмы Celanese Ltd.** **Фишер** (Celon the new celanese fibre. Fisher J. W.), Fibres, 1956, **17**, № 2, 41—44 (англ.)

Английская фирма «Целаниз» приступила к выпуску волокна на основе ε-капролактама под названием целон. Приведена схема получения капролактама из бензола и описан процесс его полимеризации. Даны технологич. схемы получения непрерывной нити и штапельного волокна. А. В.

66839. **Угол надрыва перлоновой щетины.** **Де-Риц** (Risswinkel an Perlonborsten. De Riz Otto), Faserforsch. i und Textiltechnik, 1954, **5**, № 6, 255—256 (нем.)

При разрыве перлоновой щетины сначала образуется надрыв в виде трещины, направленной под определенным углом к оси волокна. Эта трещина хорошо видна под лупой. Угол надрыва имеет всегда одну и ту же величину, определяемую направлением скольжения плоскостей кристаллитов в массе волокна. Трещины и углы надрыва по направлению скольжения кристаллич. плоскостей объясняют низкую прочность перлоновой щетины при крутке. Во время разрыва щетины можно наблюдать изменение размера трещины во времени, т. е. снять диаграмму «размер трещины — время». Подобные диаграммы особенно характерны для невытянутой щетины. А. П.

66840. **Переработка териленового штапельного волокна по камвольному способу.** **Карлин** (Die Verarbeitung der «Terylene»— Stapelfaser nach dem Kammzugwerfahren. Carlene P. W.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, **9**, № 9, 416—418 (нем.)

Штапельное териленовое волокно перерабатывается в пряжу по камвольному способу, проходя несколько стадий обработки: чесание, ворсование, обработку жирами для уничтожения статич. электричества, которое возникает при переработке волокна; окрашивание, вытягивание, прядение и крутку. По этому способу можно получать пряжу для чулок, пряжу в смеси с шерстью для одежных тканей. Г. С.

66841. **Пушистое волокно акрилан.** **Дейвис** (Hi-bulk acrilan. Davis S. Jack), Skinner's Silk and Rayon Rec., 1956, **30**, № 3, 258—261 (англ.)

Условия текстильной переработки искусств. белкового волокна акрилан. А. П.

66842 П. **Волокнообразующие полимеры.** **Крейг, Хэм** (Fiber-forming polymers. Craig Alfred B., Ham George E.) [The Chem. strand Corp.] Пат. США 2719834, 04.10.55

Волокнообразующий продукт содержит 50—98 вес. ч. полимера, в состав которого входит ⩾80 вес.% акрилонитрила и до 20% другого мономера (моноолефина), способного быстро вступать в сополимеризацию, и 2—50 ч. полимера, в состав которого входит ⩾30 вес.% в-ва, имеющего формулу $ROCOCH_2X$, где X — атом галоида (Cl или Br), а R — винильный, аллильный, металлильный или изопропенильный радикал, и до 70% другого мономера (моноолефина), способного быстро вступать в сополимеризацию. А. В.

66843 П. Высокомолекулярные материалы для получения волокна из расплава (Melt spinning high polymer substances) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research.]. Австрал. пат. 162933, 02.06.55

Улучшенный способ получения синтетич. волокон и подобных им продуктов из высокомолекулярных в-в прядением из расплава через фильеру, с дном из простого металла и вставкой из редкого металла, напр. закаленного тантала, с отверстиями в обоих. Ю. В.

66844 П. Способ получения матированных волокон из поливинилхлорида (Procédé d'obtention de fils ou de fibres mats en chlorure de polyvinyle.) [Sos. Rhovyl]. Франц. пат. 1087483, 24.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 155 (франц.)]

Способ получения волокон с устойчивым эффектом матирования путем нагревания перед процессом вытягивания под натяжением (без удлинения и без усадки) в газовой среде при т-ре не ниже т-ры вытягивания (от 95 до 120°). Продолжительность обработки 2—3 час. А. В.

66845 П. Способ изготовления фильер для прядения. Маккей, Килбрейт, Кларк (Verfahren zur Herstellung von Spinndusen. Mackay John Douglas Mcclure, Kilbride West, Clark Arttur Wellesley Steart) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 922075, 7.03.55 [Kunststoffe, 1955, 45, № 8, 349 (нем.)]

Предлагаемый способ основан на изготовлении фильер путем установки параллельных металлич. проволок в полимеризующуюся жидкость, полимеризации ее до твердого состояния, разрезании полученного блока на пластинки в направлении, перпендикулярном расположению проволок, с последующим удалением из этих пластинок металлич. проволок. Отличие предлагаемого способа состоит в том, что применяемые железные проволоки предварительно покрываются тканевой оплеткой или слоем синтетич. смолы. Для удаления проволок из пластинок пользуются хим. методом — растворением в к-те. Пластинки помещаются между ртутью, с одной стороны, и р-ром соли, с другой стороны, и обе жидкости присоединяются к источнику тока так, чтобы железные проволоки образовали анод. М. А.

См. также: 64433, 65169, 65153, 65396, 66184, 66626, 66642, 66694, 66646

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

66846. 32-ой Конгресс Международной ассоциации маслобойной промышленности. Оливье (Канны, Франция, 1—4 июня 1954 г.) [Trentedeuxième congrès de l'Association internationale des fabricants d'huile. (Cannes, France, 1er au 4 juin 1954). Oliver Michel], Oléagineux, 1954, 9, № 7, 469—476 (франц.)

66847. Химия и физиология жиров (Chemie und Physiologie der Fette), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, 80, № 18, 471—472; № 19, 496 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

66848. Культивирование мака для получения жирного масла и опия в Эстонской ССР. Вагане Э. П., Изв. АН ЭстССР, 1953, № 3, 440—450

Установлено, что мак дает в ЭстССР удовлетворительный урожай. За 1946—1948 гг. средний урожай семян масличных маков 800—1000 *кг/га*. Выход масла из 1000 *кг* семян в среднем 300—350 *кг* пищевого и 100—120 *кг* масла, годного для технич. целей. Урожай опия в среднем 5—8 *кг/га*. Показано что мак является в ЭстССР перспективной масличной культурой. Добывание же опия ввиду малых урожаев нерентабельно, хотя качество его высокое. З. М.

66849. Кристаллический осадок касторового масла. Тояма. Такаи (Crystalline deposit from castor oil. Toyama Joshijuki, Takai Hideko), Mem. Fac. Engng Nagoya Univ., 1953, 5, № 2, 339—341 (англ.)

Касторовое масло мутнеет при очень низкой т-ре и редко выделяет твердый осадок даже в зимнее время, но встречаются такие образцы масла, которые выделяют кри . ллич. осадок и при 20°. Этот осадок состоит гл ным образом из стеаринодирицинолеина с т. пл. 36 37° и $\alpha^{20}D +4,22°$. Осадок полностью растворим в этаноле, лед CH_3COOH и гексане. Нагревание касторового масла до полной прозрачности приводит к понижению т-ры, при которой осадок появляется вновь. Г. Ф.

66850. Определение небольших количеств трихлорэтилена в соевом шроте. Арнолд, Бернетт (The determination of small amounts of trichloroethylene in soybean oil meal. Arnold Lionel K., Burnett George, Jr), Proc. Iowa Acad. Sci., 1954, 61, 210—216 (англ.)

Обычный метод определения небольшого кол-ва трихлорэтилена в соевом экстракционном масле и шроте основан на способности пиридина реагировать с некоторыми хлорированными углеводородами в присутствии KOH или NaOH с образованием характерной красной окраски. Интенсивность последней в определенных пределах пропорциональна конц-ии хлорированного углеводорода и определяется по серии окрашенных неорганич. р-ров или окрашенных стекол. Субъективность метода как при составлении стандартных серий окрашенных р-ров или стекол, так и при сравнении с окраской испытуемого р-ра значительно уменьшает точность определения. Поэтому определение предлагается вести по следующей методике: экстракция шрота этиловым спиртом → добавление к экстракту реагента (р-р 10 *г* натрия в 100 *мл* дистилл. воды и 100 *мл* пиридина) → нагревание смеси в сосуде с кипящей водой в течение 2 мин. → охлаждение в сосуде с проточной водой (20°) в течение 1 мин. → определение интенсивности окраски фотоэлектрич. колориметром. Метод также применим и для определения содержания других хлорированных углеводородов в соевом шроте или других объектах. Г. Ф.

66851. О хранении частично обезжиренной муки из арахиса. Шабрегаш, Лесьо, Баго (Étude de la conservation de la farine d'arachide partiellement deshuilée. Xabregas Joaquim, Lessiau Jacques, Bagot Yves), Oléagineux, 1955, 10, № 10, 681—685 (франц.)

Проведены опыты хранения муки из жмыхов арахиса (М) с применением противоокислителей. М для опытов получена размолом жмыхов и отсеиванием с выходом в 50% (влажность 6,2%; масла 12,7%; перекисное число 3,2%). Проверены органолептич. показатели (вкус и запах) и перекисные числа (в экстракте из М, полученном методом перколяции с помощью смеси хлороформа и уксусной к-ты) 6 образцов М при хранении их в термостате (при 65°) до 486 час.: 1) контрольный М без противоокислителей, 2) М с добавлением 0,02% гидроксибутиланизола (I), 3) М, смешанной с мукой из черного овса в пропорции 1 : 10, 4) тоже, но с добавлением I, 5) М с добавлением 1% масла из зародышей кукурузы, 6) М, смешанной с мукой из зародышей кукурузы (влажность 7,6%, масла 14%) в пропорции 1 : 10. Обнаружено прогоркание (по запаху и на вкус) в 1-ом образце через 320 час., в 3-ем образце через 370 час, в 5-ом образце через 440 час. Остальные образцы не показали прогоркания за все время опыта. Для характеристики окислительных процессов построены кривые роста перекисных чисел в 6-ти образцах в зависимости от времени хранения. Меньше всего изме-

нялись перекисные числа в образце 4, а затем в порядке возрастания шли 2, 5, 6, 3 и 1 образцы. Отмечено защитное действие масла из зародышей кукурузы, как наиболее подходящего продукта для применения с этой целью, тем более, что смесь арахисной муки с кукурузой, применяемая в питании в Южной Африке, повышает физиологич. ценность обоих продуктов. А. Е.

66852. Рыбий жир. Вежховский (Tłuszcz rybi. Wierzchowski Jozef), Farmacja polska, 1955, **11**, № 2, 29—30 (польск.)

Характеристика рыбьего жира, его свойства и применение. Я. Ш.

66853. Изучение процесса разделения твердых и жидких жирных кислот животного жира кристаллизацией из дихлорэтана. Лури (Étude d'un procédé de séparation des acides gras concrets et fluides du suif par cristallisation dans le dichloréthane. Loury M.), Rev. franç. corp. gras, 1956, **3**, № 1, 30—34 (франц.)

Описан метод разделения твердых и жидких жирных к-т кристаллизацией из дихлорэтана при —20° (24 часа) с последующим отделением твердых к-т центрифугированием при —20°. Приведены результаты кристаллизации жирных к-т с аналитич. их характеристикой, указанием выходов твердой и жидкой фракций и аналитич. их характеристикой. Изучено влияние на выходы фракций жирных к-т конц-ии и различных р-рителей (CH_3OH, CH_3COCH_3, гексан, трихлорэтилен, монохлорбензол, хлористый метилен, метилизобутилкетон, метилэтилкетон, дихлорэтилен, толуол, сероуглерод, этилацетат, метилацетат, изопропанол). Е. С.

66854. Доказательство присутствия конского жира в говяжьем и свином жире. Францке (Über den Nachweis von Pferdefett in Rinder — bzw. Schweinefett. Franzke Cl.), Z. Lebensmittel — Untersuch. und Forsch., 1954, **99**, № 1, 27—39 (нем.)

Для определения присутствия конского жира в говяжьем или свином жире, основанного на том, что содержание линолевой и линоленовой к-т в конском жире значительно выше, чем в говяжьем или свином жире, предлагается модифицированный способ бромирования жирных к-т исследуемого жира с осаждением не растворимой в петр. эфире смеси тетра- и гексабромстеариновой к-т. 1—2 *г* жира, выделенного из исследуемого материала, омыляют 30 *мл* спирт. 0,5 н. KOH (30 мин.) и мыльный р-р после отделения неомыленных обрабатывают 20 *мл* 1 н. HCl и 50 *мл* насыщ. р-ра NaCl и к нему добавляют 20 *мл* петр. эфира. Эфирный слой после отделения водн. фазы трижды промывают 5 *мл* насыщ. NaCl и затем эфир отгоняют. Взвешенные жирные к-ты растворяют при ~20° в 10 *мл* насыщ. р-ра (Р) тетрабромстеариновой к-ты в петр. эфире, р-р охлаждают до —4° и каплями к нему добавляют 5 *мл* р-ра брома в 100 *мл* Р и оставляют колбу на ночь на льду. На другой день колбу нагревают до ~20°, осадок, дважды промытый Р, предварительно высушивают в вакуум-эксикаторе (30 мин.), а затем в сушильном шкафу при 80° (1 час), после чего его охлаждают и взвешивают. Г. Ф.

66855. Растворимость тристеарина и гидрированного хлопкового масла в ацето- и бутироглицеридах. Уорд, Грос, Фьюдж (Solubility of tristearin and hydrogenated cottonseed oil in certain aceto-and butyroglycerides. Ward T. L., Gros Audrey T. Feuge R. O.), J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 1955, **32**, № 6, 316—318 (англ.)

Определена растворимость бинарных смесей: тристеарин (I)-триолеин; I - 1,2-диацето-3-олеин; I - 1,2-дибутиро-3-олеин; гидрированное хлопковое масло (ГМ) в очищ. и отбеленном хлопковом масле и в ацетолеиновом продукте (т. пл. —24°, ИЧ 63,9; гидроксильное число —6,8). Для измерения растворимости отмечались т-ра исчезновения твердой фазы при нагревании и появление твердой фазы при охлаждении. Для этого запаянная ампула с удаленным воздухом помещалась в сосуд Дьюара с автоматич. регистрацией т-ры. Полученные данные для ГМ совпадают с данными Гофгарда, полученными дилатометрич. путем. Растворимость смесей, содержащих 0,18—30 вес.% I, практически не зависит от природы жидкого компонента. I более растворим в триолеине и менее растворим в 1,2-ацето-3-олеине. Увеличение растворимости I пропорционально увеличению т-ры. I более растворим в триолеине и менее в 1,2-диацето-3-олеине. ГМ имеет равную растворимость в ацетолеиновом продукте и хлопковом масле. Н. С.

66856. Метод быстрого определения содержания масла в семенах. Бхатти, Улла (A rapid method for the estimation of oil contents of seeds. Bhatty M. K., Ullah Karim), Pakistan J. Scient. Res., 1955, **7**, № 2, 54—55, 72 (англ.)

Предложен метод определения содержания масел в семенах, позволяющий сократить время экстракции с 4 час. до 10 мин. Навеску (1—2 *г*) исследуемого материала измельчают в ступке, добавляют к нему небольшое кол-во белого, промытого к-той песка и кусочек ваты (в случае семян хлопка с большой опушенностью вату добавлять не следует) и продолжают измельчать до состояния порошка. Эта операция требует ⩽5 мин. Тщательно переносят измельченный материал с помощью металлич. шпателя в экстракционную гильзу видоизмененного экстрактора Болтона (в дне гильзы вместо одного — несколько отверстий). Гильзу помещают в смоченный р-рителем складчатый фильтр и 3-мя порциями по 10 *мл* петр. эфира (40—60°) смывают в гильзу остатки материала со ступки, пестика и шпателя. Вместо петр. эфира можно применять $(C_2H_5)_2O$, C_6H_6, $CHCl_3$ или CCl_4. Экстракция (на кипящей водяной бане) продолжается 10 мин., после чего отгоняют р-ритель (103°, 10 мин.), охлаждают сосуд в вакуум-эксикаторе и взвешивают. Полученные результаты совпадают с данными стандартных методов. Г. М.

66857. Реакции фосфорной кислоты при самоокислении жиров. Привет, Куаккенбуш (Reactions of phosphoric acid in the autoxidation of fats. Privett O. S., Quackenbush F. W.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1954, **31**, № 6, 225—227 (англ.)

Показано, что при самоокислении свиного жира в присутствии фосфорной к-ты образуется темный нерастворимый полимер, содержащий >2% фосфора. Фосфорная к-та реагирует также с частично окисленным жиром, образуя не растворимый в нем комплекс, но не реагирует со свежими ненасыщ. эфирами жирных к-т. Опытами с частично окисленным жиром при 40° установлено наличие взаимного защитного действия между фосфорной к-той и α-токоферолом. Г. Ф.

66858. Установка для вытопки жира из пищевого и технического сырья. Либерман С., Мясная индустрия СССР, 1954, № 3, 23—25

Описана конструкция горизонтального вакуумного котла малой модели для сухой вытопки жиров. Габариты котла (в *м*): длина 5, ширина 2,3, высота 3. Емк. 2,3 $м^3$, единовременная загрузка сырья 1,5 *т*, давление пара в рубашке 4 *ата*, в котле 3,5 *ата*, число оборотов мешалки в 1 мин. — 27, мощность электродвигателя котла 14 *квт*, число оборотов в 1 мин. — 1000. В этой конструкции увеличена поверхность нагрева путем устройства паровой рубашки в задней крышке, устранен шум при работе мешалки, исключена возможность попадания жира в конденсационные устройства, достигается высокий вакуум благодаря мощному сухо-воздушному вакуум-насосу. Длительность переработ-

ХИМ

ки жира сокращается на 20%, вследствие чего снижается расход пара, электроэнергии и воды. Г. Ф.

66859. Ацетоглицериды — новые продукты для возможного использования в качестве пищевых жиров. Фьюдж (Acetoglycerides—new fat products of potential value to the food industry. Feuge R. O.), Food Technol., 1955, 9, № 6, 314—318 (англ.)

Новые жировые продукты — ацетоглицериды (АГ) получаются частичной заменой CH_3COOH жирных к-т масел и жиров. АГ могут быть получены каталитич. переэтерификацией жиров и масел триацетином в присутствии свободного глицерина и без него. Переэтерификация происходит в присутствии 0,3% метилата натрия при перемешивании в атмосфере азота или водорода (30 мин.) при 50° или при более высокой т-ре, если реакционная масса не является жидкой при 50°. Другой способ получения АГ: предварительное превращение исходного жира в моноглицерид путем его перемешивания с глицерином и ~0,1% NaOH (0,3—3 часа при 200—250°) → ацетилирование полученного моноглицерида соответствующим кол-вом $(CH_3CO)_2O$ (1 час, 110°) → гидролиз непрореагировавшего ангидрида (30 мин. 80°) → промывка водой для удаления образовавшейся CH_3COOH. Быстрое охлаждение 1,2-диацето-3-стеарина и 1-ацето-3-стеарина дает восковидную принципиально-неустойчивую форму, стабильность которой значительно возрастает в присутствии небольших кол-в глицеридов, напр. моно- и тристеарина. Ацетостеарины могут быть получены и в стабильной бета-форме кристаллизацией из р-рителей (гексан, ацетон), но в этой форме они лишены восковидности и напоминают обычные глицериды. АГ стойки к окислительному действию кислорода воздуха. Высокоплавкие ацетостеарины могут применяться в виде защитной пленки для предохранения мясных продуктов от воздействия кислорода воздуха, а также в виде защитной пленки для сыра и других продуктов. Ацетостеарины и ацетоолеины могут быть использованы как пластификаторы для некоторых полимеров или пластич. масс, в особенности, если последние должны быть получены в виде пленок для обертки пищевых продуктов. Ацетоолеины могут применяться в подобных маргарину спец. пищевых намазках с широким интервалом пластичности и в изготовлении шортингов, стойких при хранении в интервале 10—38°. Г. Ф.

66860. Мыло — история, производство и действие на здоровую человеческую кожу. Нейхаус (Seife-ihre Geschichte, Herstellung und Wirkung auf die gesunde menschliche Haut. Neuhaus H.), J. med. Kosmetik, 1954, № 5, 168—172 (нем.)

66861. Применение жирных кислот для производства мыла. Годредж (Fatty acids for soap manufacture. Godrej B. P.), Indian Soap J., 1954, 20, № 3, 79—82; Chem. Age, India, 1954, ser. 9, april, 93, 95—98 (англ.)

Указано, что при применении для мыловарения вместо нейтр. жиров жирных к-т получают больше и лучшего качества глицерин; образование мыла на 85% производят более дешевой кальцинированной содой, туалетное мыло вследствие отсутствия в нем большого кол-ва поваренной соли получается более пластичным. Ф. Н.

66862. Нафтеновые спирты, их производство и применение. Кланг, Палтин, Кристя (Alcoolii naftenici. Prepararea şi utilizarea lor. Klang M., Paltin E., Cristea M.), Rev. chim., 1955, 6, № 9, 458—464 (рум.; рез. русс.)

Описан процесс получения нафтеновых спиртов (I) из нафтеновых к-т (II). Очистка II перегретым паром дает продукт с кислотным числом (КЧ) 210—260, числом омыления (ЧО) 215—265, неомыляемых 0,8—2%, ИЧ 3—7,5, d^{20} 0,945—0,975, $n^{20}D$ 1,4748. К-ты превращают в сложные эфиры со спиртами типа *н*-бутилового, изоамилового (катализаторы $C_6H_5SO_3H$, C_6H_5-CH_3SO_3H). Характеристика сложных эфиров: КЧ ≤ 2, ЧО 150—170, d^{20} 0,915—0,925, интервал перегонки 80—190°. Восстановление эфиров II металлич. Na со вторичными спиртами R″OH идет по схеме: $RCOOR' + 2Na \rightarrow RCNa(ONa)OR'$; $RCNa(ONa)OR' + R''OH \rightarrow RCH(ONa)OR' + R''ONa$; $RCH(ONa)OR' \rightarrow RCHO + R'ONa$; $RCHO + 2Na \rightarrow RCHNaONa$; $RCHNaONa + R''OH \rightarrow RCH_2ONa + R''ONa$. Спирты регенерируют гидролизом. Полученные I имеют КЧ 4, ЧО 0—5, ацетильное число 230—252, ИЧ 3—6,5, d^{20} 0,910—0,920, интервал перегонки 90—200°/3 *мм*. При сульфировании I получают высококачественные детергенты. А. М.

66863. Применение водорастворимых производных целлюлозы в мылах и моющих средствах. Штавиц (Wasserlösliche Cellulosederivate in der Seifen- und Waschmittelindustrie. Stawitz J.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 23, 663—665 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Основное назначение карбоксиметилцеллюлозы, которую вводят в мыла и в синтетич. моющие средства,— предохранять ткань от повторного отложения загрязнений во время стирки стабилизировать пену защищать кожу рук от воздействия синтетич. моющих средств, улучшать внешний вид туалетных мыл, повышать их пластичность. В средства для смягчения воды и для предварительной стирки ее вводят в кол-ве 1—2%, в таких же кол-вах она входит в состав моющих средств для стирки хлопчатобумажных тканей. Ф. Н.

66864. Определение качества технической карбоксиметилцеллюлозы. Штавиц (Die Qualitätsprüfung technischer Carboxymethylcellulosen. Stawitz J.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 4, 75—76 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Технический продукт содержит 30—99% чистой карбоксиметилцеллюлозы и примеси в виде поваренной соли, соды, бикарбоната, сульфата и гликолята натрия. Содержание влаги определяют высушиванием до постоянного веса (~15 час.) при 105° навески в 2—3 *г*. Для определения содержания чистой карбоксиметилцеллюлозы точную навеску ~3 *г* в-ва помещают в стакан на 250 *мл*, куда приливают 70 вес. ч. метанола и 30 вес. ч. воды. Перемешивают и дают стоять 10 час. Отстоявшуюся прозрачную жидкость сливают через предварительно взвешенный бумажный фильтр. Промывку повторяют до отрицательной р-ции фильтрата на NaCl, сульфат натрия и соду. После этого количественно переводят на фильтр остаток, промывают его метанолом и затем высушивают при 105° до постоянного веса (~8 час.). Ф. Н.

66865. Новые усовершенствования в чистящих смесях. Диксон (New developments in cleaning compounds. Dixon W. J.), Mod. Sanit., 1955, 7, № 11, 14—16, 41—46 (англ.)

Перечислены различные хим. в-ва, применяемые в чистящих смесях, и их целевое назначение (колл. добавки — крахмал, белковые в-ва, карбоксиметилцеллюлоза; производные лецитина — для предохранения рук от обезжиривающего действия смачивающих в-в, применяемых в чистящих средствах; метасиликаты — для предохранения металлов от коррозии и др.). Приведена сравнительная характеристика щел. солей, комплексных фосфатов и органич. соединений, применяемых в качестве очищающих средств. Ф. Н.

66866. Поддержание концентрации неионогенных моющих средств. Дейвис, Уотман, Спил (Maintaining nonionic concentration. Davis B. F., Wattman K. E., Speel H. C.), Soap and Chem. Specialties, 1955, 31, № 12, 73, 75, 77, 79 (англ.)

XUM

Описан метод колич. определения неионогенных соединений титрованием р-ром фенола известной конц-ии. Р-р фенола добавляют до тех пор, пока прозрачный р-р неионогенных соединений не начнет опалесцировать. Конц-ию неизвестного соединения определяют по калибровочной кривой (*мл* р-ра фенола — конц-ия), построенной на основании результатов титрования известного соединения. Метод ограничен в своем применении. Ф. Н.

66867. **Водорастворимые поверхностноактивные соединения под электронным микроскопом. I. Методы исследования и первые результаты в отношении натровых мыл. Клинг, Маль** (Wasserlösliche grenzflächenaktive Verbindungen unter dem Elektronen-Mikroskop I: Untersuchungsmethoden und erste Ergebnisse an Natriumseifen. Kling W., Mohl H.), Fette, Seifen, Austrichmittel, 1955, 57, № 9, 643—647 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При исследовании каприната, лаурата, миристата, пальмитата, стеарата и олеата натрия (99%-ной чистоты) найдено, что кристаллы из разб. р-ров имели форму пластинок, морфологически отличающихся для разных препаратов. Капринат имел форму ромбов, лаурат — закругленные образования, миристат — прямоугольные пластинки, пальмитат — преимущественно шестиугольные пластинки, стеарат — пластинки с зазубренными краями, олеат не имел определенной формы, но имел небольшое кол-во волокон. При повышении pH р-ров наблюдается образование волокон и лент. Из более конц. р-ра лаурата образуются длинные лентообразные волокна. При 2,5-ном р-ре, наряду с короткими иглами, имелись длинные волокна. Гели всегда имеют форму волокон, поэтому можно сказать, что превращение в гель сопровождается образованием волокон. Ф. Н.

66868. **Поверхностноактивные свойства солей α-сульфокислот и эфиров. Стертон, Уэйл, Бистлайн** (Surface-active properties of salts of alpha-sulfonated acids and esters. Stirton A. J., Weil J. K., Bistline R. G., Jr), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 1, 13—16 (англ.)

Исследовались растворимость, моющая способность (МС) и поверхностноактивные свойства для моно- и динатриевых солей лауриновой, миристиновой, пальмитиновой (I) и стеариновой (II). α-сульфокислот. Растворимость в интервале от 10 до 70° и МС 0,25%-ных р-ров α-сульфокислот в дистилл. и жесткой воде определялись при помощи лаундерометра. Установлено, что наибольшей МС обладают наименее растворимые соли, напр. ди- Na-соль II и, наоборот, легко растворимые, как Na-соль α-сульфолауриновой к-ты и ди-Na-соль α-сульфомиристиновой к-ты являются плохими детергентами. Хорошими детергентами являются аммониевая и триэтаноламиновая соли I. Величина pH 0,1% р-ров аммониевой, триэтаноламиновой, Na-соли и ди-Na-соли I при 25° равна, соответственно, 3,8; 3,8; 3,4 и 7,7. Аммониевую соль I получают добавлением в течение 20 мин. 1,5 молей SO_3 при 25—45° к р-ру 165 *г* пальмитиновой к-ты в 1,200 *мл* CCl_4, поднимают т-ру до 70° и затем нейтрализуют водн. NH_3, отгоняют р-ритель и продукт нагревают с разб. H_2SO_4 для перевода аммониевой соли пальмитиновой к-ты и ди-аммониевой соли I в пальмитиновую к-ту и аммониевую соль I, выход 85%. Для получения Na-соли изопропилового эфира II 44 *г* жидкого SO_3 добавляют к р-ру 100 *г* стеариновой к-ты в 450 *мл* CCl_4, т-ра повышается от 22 до 39°. Смесь нагревают в течение часа при 50—63°, охлаждают до 0° и отфильтровывают. Осадок промывают 100 *мл* CCl_4 и сушат над сульфатом кальция. Выход II — 85%. 107 *г* II в 200 *мл* изо- C_3H_7OH кипятят в течение 6 час., охлаждают и нейтрализуют Na_2CO_3. Смесь обесцвечивают углем, охлаждают до —10° и отфильтровывают. Осадок промывают метанолом и сушат в вакууме при 65°. Выход изопропилового эфира Na-соли II с т. пл. 80—82° 68%, считая на стеариновую к-ту и 79%, считая на II. Всего синтезировано 24 эфира Na-солей I и II. Поверхностноактивные свойства изучались для хорошо растворимых в воде эфиров спиртов с числом атомов С 1—6. МС этих эфиров одинакова и равна МС ди-Na-соли I в дистилл. воде и несколько хуже в жесткой воде. Поверхностное натяжение и межповерхностное натяжение эфиров низших первичных и вторичных спиртов уменьшается с увеличением кол-ва атомов С в алкильной группе. Na-соли I и II наиболее устойчивы к гидролизу из всех поверхностноактивных агентов, имеющих активным компонентом эфирную или амидную группу. Эфиры α-сульфокислот обладают лучшими пенящими свойствами, чем ди-Na-соли сульфокислот. Н. К.

66869. **Свойства солей первичных алкилсульфатов с прямой цепью и их растворов с точки зрения их технического применения. Части 1 и 2. Гётте** (Die Eigenschaften der Salze primärer unverzweigter Alkylsulfate und ihrer Lösungen im Hinblick auf ihren technischen Einsatz, 1.2 Teil. Götte E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1954, 56, № 8, 583—587; № 9, 670—675 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Часть 1. Соли алкилсульфатов с одновалентными металлами кристаллизуются без воды. Соли щел.-зем. и тяжелых металлов кристаллизуются с водой на 1 моль меньше, чем соответствующие чисто неорганич. сульфаты. Элементарная моноклинная ячейка додецилнатрийсульфата имеет размеры: $a = 16{,}47$ A; $b = 10{,}35$A, $c = 77{,}7$A, угол $\alpha = 93°18'$. Элементарная ячейка его содержит 32 молекулы. Калийные соли алкилсульфатов менее растворимы, чем натровые соли, а последние менее растворимы, чем аммонийные. Растворимость кальциевых солей алкилсульфатов: C_8—400 *г/л*; C_{10}—250—300 *г/л*; C_{12}—0,3—0,4 *г/л*. Приведены данные различных авторов по электропроводности, поверхностному и межфазному натяжению, адсорбции на текстильных волокнах.

Часть 2. Приведены данные о критич. конц-ии образования мицелл натриевых солей первичных алкилсульфатов (АС) с различной длиной неразветвленной цепи, рассмотрено строение мицелл АС и процесс сопряженного растворения углеводородных жидкостей р-рами АС. Определены смачивающая, пенообразующая и моющая способность АС. Установлена линейная зависимость между логарифмом смачивающей способности и числом углеродных атомов в цепи АС при резком минимуме у АС с 13 атомами С. Пенообразующая способность у всех гомологов линейно повышается с логарифмом конц-ии. Устойчивость пены имеет максимум у всех гомологов при критич. конц-ии образования мицелл. Наилучшей моющей способностью обладают АС с 12—14 атомами С. Значительно худшей моющей способностью обладают АС с 16 и 10 атомами С в цепи. Ф. Н.

66870. **Определение типа синтетических поверхностноактивных соединений. Уэтерберн** (Determination of the ionic type of synthetic surface active compounds. Weatherburn A. S.), Text. J. Australia, 1955, 29, № 12, 1511—1512 (англ.); Canad. Text. J., 1954, 71, № 16, 45—46 (англ.); Text. J. Australia 1954, 29, № 8, 996, 998 (англ.)

Приготовляют р-р индикатора, содержащий в 1 *л* 0,03 *г* метиленовой голубой, 12 *г* конц. H_2SO_4 и 50 *г* безводн. Na_2SO_4, а также 0,05%-ный р-р какого-либо анионактивного в-ва. Помещают в пробирку с резиновой пробкой 8 *мл* р-ра метиленовой голубой и 5 *мл* хлороформа и прибавляют по каплям р-р анионактивного в-ва, встряхивая каждый раз пробирку и оставляя после этого в покое до разделения слоев. Прибавление

ХИМ

р-ра анионактивного в-ва прекращают, когда окраска водн. и хлороформенного слоев будет одинакова. Затем прибавляют 2 *мл* 0,1%-ного р-ра неизвестного соединения, энергично встряхивают пробирку и дают содержимому пробирки разделиться на два слоя. Если окраска усиливается в хлороформенном слое, а водн. слой остается практически бесцветным, то исследуемое соединение анионактивное, если же окраска усиливается в водн. слое, то соединение катионактивное. Если же окраска равномерно распределяется в обоих слоях, то соединение неионогенное. Мыло ведет себя как неионогенное соединение. Ф. Н.

66871. **Новый метод определения способности образовывать пену. Сисле, Лури** (New method for determination of foaming power. Sisley J. P., Loury M.), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, № 4, 44—46, 99 (англ.)

66872. **Способы обезжиривания стекла моющими и очищающими средствами. Баумгартнер** (Das Glas-Entfettungsvermögen von Wasch-und Reinigungsmitteln. Baumgartner Raymond), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1953, **79**, № 24, 622—624, 625; № 25, 645—647 (нем.)

Получены и обобщены эксперим. данные по обезжириванию стекла различными фосфатами (Na_3PO_4-$12H_2O$; $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$; $Na_5P_3O_{10}$; $Na_6P_4O_{13}$; $[Na_2+PO_3]_6$) силикатами ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$; $Na_2O : SiO_2$-1:4), солями щел. металлов карбоновых к-т (мыло) и эфиров серной к-ты (первичные и вторичные алкилнатрийсульфаты, ализариновое масло), солями и эфирами сульфокислот и продуктами с органич. активными в-вами. Опыты проведены при различных конц-иях моющих средств с дистилл. и водопроводной водой при 60 и 40°. Приведены графики обезжиривающего эффекта, выраженного в процентах в зависимости от конц-ии моющего средства и т-ры. Даны выводы из работы по обезжириванию стекла моющими и очищающими средствами. Разработан метод колич. определения эффекта обезжиривания (ЭО). Измерен ЭО стекла щелочами, фосфатами, силикатами, органич. поверхностноактивными в-вами и комбинированными моющими и очищающими средствами при конц-иях 0,25—8 *г/л*. Отмечено различие в действии и свойствах испытанных в-в. Лучшими моющими в-вами являются органич. поверхностноактивные в-ва. Указаны миним. кол-ва их, при которых наступает обезжиривание стеклянной пластины. Близко к ним по обезжиривающей способности подходят фосфат натрия и полифосфаты. Щелочи обнаружили недостаточную обезжиривающую способность стекла. Наименьший ЭО показало ализариновое масло. Комбинированные моющие средства, содержащие 40% органич. поверхностноактивных в-в, при конц-ии 1—3 *г/л* дают такой же ЭО, как 100%-ное мыло, взятое в тех же кол-вах. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956. С. К.

66873. **О механизме действия карбоксиметилцеллюлозы в процессе стирки и применение флуоресцентной микроскопии. Штюпель, Popeр** (Über den Mechanismus der Wirkungsweise von Carboxymethylcellulose im Waschvorgang und die Anwendung der Fluoreszenzmikroskopie. Stüpel H., Rohrer E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1954, **56**, № 8, 588—592 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Показано, что моющая способность карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) обусловлена адсорбцией ее на частичках загрязнений. Это препятствует вторичному поглощению грязи целлюлозными материалами из моющего р-ра. Указанный механизм действия КМЦ был установлен при использовании микроскопа с флоуресцирующим освещением и путем подбора из целой серии флуорохромов соответствующего красителя — акридиноранжа «Гайги». Была использована КМЦ со следующими показателями: Na-соль КМЦ-79,7%, волокон КМЦ — 3,1%, соли — 3,2%, воды — 14%; относительная вязкость — 29 *спуаз*; степень полимеризации — 270, степень этерификации — 0,78. Моющие р-ры приготовлялись при содержании КМЦ от 50 до 10,0 *г/л*. При т-ре 20—100° и pH 1—13 КМЦ окрашивается в УФ-свете в красный цвет, в то время как целлюлозные волокна (рами, вата, хлопчатобумажная ткань, искусств. шелк) и шерсть, частички различных видов грязи и компоненты моющих р-ров (Na_2CO_3, NaOH и др.) в отдельности и в комбинации друг с другом подобной окраски не обнаруживают. Наблюдения показали, что частички грязи быстро обволакиваются КМЦ, в то время как на волокнах КМЦ не обнаруживается. КМЦ адсорбируется на волокнах только в кислой среде и при очень длительном воздействии (многие часы) в холодных растворах. А. Я.

66874. **Оценка моющего действия с помощью кривых, построенных по показаниям фотометра. Бейкон, Смит** (Detergent efficiency — interpretation of reflectance curves. Bacon Osborne C., Smith Edward J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, **43**, № 19, P619—P622 (англ.)

Для колич. оценки моющего действия предложена ф-ла, основанная на определении степени белизны искусственно загрязненной ткани до и после стирки с помощью фотометра. Относительное моющее действие = = анти log R_2 — R_1/33,2 *b*, где R_2 и R_1— показания фотометра, b — постоянная, определяемая экспериментально для загрязненной ткани. Ф. Н.

66875. **Визуальные наблюдения за поведением частичек загрязнений в разбавленном мыльном растворе. Хок** (Visual observations of the behavior of soil particles in dilute aqueous soap systems. Hock Charles W.), Text. Res., J., 1955, **25**, № 8, 682—685 (англ.)

Наблюдения проводились под электронным микроскопом. Образцы 0,15%-ного р-ра олеата натрия замораживались и из них под вакуумом удалялась влага. Частички мыла имели удлиненную стержнеобразную или цилиндрич. форму с диам. 100—150 А и длиной 500—1500 А. При добавлении к 500 *мл* р-ра мыла 0,1 *г* графита частички мыла обволакивали частички графита. Это объясняет предотвращение повторного отложения загрязнения на ткань при стирке ее. Ф. Н.

66876. **Оптимальная температура полоскания белья. Кинд** (Die Temperatur beim Spülen. Kind W.), Wäscherei-Techn. und - Chem., 1956, № 1, 14, 16 (нем.)

66877 П. **Извлечение жиров** (Extracting fat) [British Glues and Chemicals Ltd]. Австрал. пат. 163325, 30.06.55

Процесс извлечения жиров и масел состоит в том, что жиросодержащий материал при необходимости измельчается и подвергается воздействию интенсивных ударов (импульсов) в присутствии относительно большого кол-ва воды. При этом происходит разрушение клеточной структуры материала и выделение жира. Полученная масса подвергается затем двухступенчатому центрифугированию, причем в первой стадии отделяется твердая часть массы, а во второй стадии происходит разделение на жир и воду жидкой части массы, нагретой до т-ры плавления жира или несколько выше ее. Г. Ф.

66878 П. **Составы из соевого масла. Мельник, Гудинг, Валтейк** (Soya bean oil compositions. Melnick Daniel, Gooding Chester M., Vahlteich Hans W.) [The Best Foods, Inc.]. Канад. пат. 506256, 5.10.54

Патентуется состав пищевого жира из 25—75% растительного салатного масла с иодным числом (ИЧ) <120 и 75—25% гидрогенизированного и выморожен-

ХИМ

ного соевого масла (ГС) с ИЧ 100—120, содержащего <5% конъюгированных диеновых к-т и <0,02% конъюгированных тетраеновых к-т. Патентом предусматривается также рецептура майонеза, в состав которой, помимо уксуса, яиц и соли, входят 40—60% растительного салатного масла с ИЧ <120 и 60—40% ГС с ИЧ 100—120, <5% конъюгированных диеновых <0,2% конъюгированных триеновых и <0,02% конъюгированных тетраеновых к-т. Жировая рецептура майонеза может также состоять из 50% хлопкового салатного масла с ИЧ <120 и 50% ГС с ИЧ 100—120 с тем же кол-вом конъюгированных диеновых, триеновых и тетраеновых кислот. Г. Ф.

66879 П. Усовершенствованный и упрощенный метод холодного пилирования мыла и получаемых из него продуктов. Маршалл (Method of improving and simplifying the cold milling of soap and product obtained thereby. Marshall Donald E.) [Micro Processing Equipment Co. Inc.]. Пат. США 2724702, 22.11.55

Патентуется метод получения смешанного калийно-натрового туалетного мыла с мелкокристаллич. структурой. Такое мыло должно состоять из 70—95% натрового мыла и 5—30% калийного мыла. В него можно вводить до 15% пережиривающих в-в (вазелин, ланолин) и 5—20% синтетич. моющих средств. Смешивают высушенную стружку, состоящую из натрового и калийного мыла. Его пилируют, продавливая 3—4 раза через решетку с диаметром отверстий ~1,5 *мм* под давл. 35—70 *ати* и при 38—49°. Продукт после этой обработки получается в форме очень тонких хлопьев. Его подвергают механич. обработке и затем из него формуют куски мыла. Содержание влаги в готовом куске мыла 11%. Аналогично получают мыла с другими пропорциями натрового и калийного мыла и вводом в смесь пережиривающих в-в и синтетич. моющих средств. Ф. Н.

66880 П. Смесь для получения моющих веществ — полигликоль-фенольных продуктов конденсации. Сарчет (Composition for producing detergent polyglycol-phenol condensation products. Sarchet Bernard R.) [Koppers Co. Inc.]. Пат. США 2709683, 31.05.55

Патентуется жидкая смесь полигликоль-фенольных продуктов конденсации, содержащая в фенольной части 30—70% (предпочтительно, 30%) нонилфенола (**I**) и (остальное до 100%) ди-*трет*-бутил-*м*-крезол (**II**), общей ф-лы $PhO(CH_2CH_2O)nCH_2CH_2X$, где X—OH или SO_4; Ph — фенольный остаток, а *n*—целое число. При X — SO_4 n = от 2 до 5; при X — OH n = от 5 до 11 и более. К 110 *г* смеси, содержащей 30% технич. **I** и 70% технич. **II**, добавляют для образования фенолятов 28 *г* KOH в 100 *г* воды и дополнительно 250 *г* воды. Экстрагируют непрореагировавшие фенолы 44 *г* бензола. Р-р фенолятов нагревают с 205 *г* хлорида полиэтиленгликоля (**III**) со средним мол. в. 410, отгоняя образующуюся воду в ловушку Дина-Старка. Постепенно поднимают т-ру до 240°, затем охлаждают, отфильтровывают KCl и получают прозрачный вязкий желтоватый продукт (n = 7—8), который может применяться как таковой, либо в р-ре или в смеси с твердыми сорбентами. Б. М.

66881 П. Дезинфицирующий и моющий раствор для кожи человека. Шмиц (Disinfecting and cleansing solution for the human skin. Schmitz Adolf). Пат. США 2717850, 13.09.55

Патентуется водн. дезинфицирующий и моющий р-р, имеющий практически такой же pH, как и кожа человека. Главным действующим агентом в нем является водорастворимая соль высокомолекулярной аминокислоты $C_{12}H_{25} \cdot NH \cdot CH_2CH_2NH \cdot CH_2CH_2NH \cdot CH_2$-COOH, получаемой взаимодействием 1 моля монододецилдиэтилентриамина с $ClCH_2COONa$. Водн. р-р данной к-ты обрабатывают молочной к-той и получают соответствующий лактат. Во избежание уменьшения дезинфицирующего действия его не употребляют совместно с жирами, маслами или мылами. Б. М.

66882 П. Моющие средства для сосудов пищевой промышленности, хирургических инструментов и т.д. (Produits de nettoyage pour des récipients de l'industrie alimentaire, des instruments de chirurgie etc.) [Badische-Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1077879, 12.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 501 (франц.)]

Новые детергенты получают при растворении или смешивании: а) катионактивных производных, имеющих алифатич. радикалы, с 12—26 атомами C (напр., хлориды диметилбензилдодециламмония, стеарилциклогексаметиленбензиламмония, бромид α-цетил-бензиламино-N-метил-пиридина и т. д.), б) производных четвертичного аммония или третичных аминов с щел. р-цией, содержащих 8—14 атомов C, а также гидрофильные группы, являющиеся продуктом р-ции 6—8 молей окиси этилена с 1 молем олеиламина, проалкилированные диметилсульфатом или амидами жирных к-т кокосового ореха. Е. К.

66883 П. Поверхностноактивные смеси, содержащие имиды. Малкемус (Surface active compositions containing imides. Malkemus John David) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2717878, 13.09.55

Патентуется смесь моющих в-в, состоящая из анионного поверхностноактивного органич. продукта в виде водорастворимой Na-соли сульфокислоты или алкилсерной к-ты, напр. Na-моносульфата моноглицерида высших к-т и одного из следующих имидов: $RCHCONHCOCH_2$, RCONHCOR′, RCONR″COR′ и RCR″CONR″COCR—R″, где R—алкил или алкенил с 8—24, предпочтительно 12—18, атомами C (напр., октадеценил или додецил), R′ — низший алкил и R″— H или низший алкил, содержащий 1—3 атома C. Кол-во имида в смеси 0,01—50%, предпочтительно 1—10%. Применяются, в частности: миристилацетимид, лаурилацетимид, N-этилимид, додецилсукцинимид, тетрадецилмалеинимид. 25 *г* свежеперегнанного над Na гексадецена-1 конденсируют с 11 *г* малеинового ангидрида, нагревают полученный ангидрид Δ-4,5-октадецен-1,2-дикарбоновой к-ты до 130° и пропускают через расплав сухой NH_3, поднимая т-ру в течение 1 часа до 190°. Образовавшийся имид Δ-4,5-октадецендикарбоновой к-ты (**I**) последовательно промывают разб. водн. р-рами HCl, Na_2CO_3 и снова HCl. Выход **I** почти количественный, блестящие белые пластины, т. пл. 82—83° (из CH_3OH). К 40%-ному водн. р-ру, содержащему моносульфат моноглицерида жирных к-т кокосового масла (60% от веса сухого в-ва р-ра) и Na_2SO_4 (40% от веса сухого в-ва, добавляют **I** в кол-ве 2% от общего веса сухого в-ва. **I** может быть заменен соответствующими производными CH_3NH_2, CH_5NH_2, $C_2H_7NH_2$ и *изо* — $C_3H_7NH_2$. Смесь обладает хорошими пенообразующими свойствами. Б. М.

66884 П. Маслорастворимые поверхностноактивные вещества и составы, содержащие их. Стейнер, Стейнер (Surfaceactive agents and oil compositions containing them. Oil-soluble surface-active agents and compositions containing them. Stayner Richard D., Stayner Robert A.) [California, Research Corp.]. Пат. США 2697656, 2697657, 21.12.54

Патентуются маслорастворимые поверхностноактивные в-ва: по пат. 2697657 общей ф-лы $R'(R)_xC_6H_{4-x}$—$-CH_2-N(R'''OSO_3H)-CH_2-C_6H_{4-x}R''(R)_x$, где R′ и R″— алкильные группы с 9—18 атомами C, R — H

XUM

или CH_3, x от 1 до 3, R'''— алкилен с 1—7 атомами С. По пат. 2697656 общей ф-лы $R'R''R'''\overset{+}{N}CH_2COO^-$, где один или два радикала алкилбензильные, имеющие в каждом бензольном ядре заместители с 9—18 атомами С, а остальные — алкильные или оксиалкильные с 1—7 атомами С. С. П.

66885 П. Способ изготовления синтетического очищающего средства требуемого цвета. Сильвестер (Procédé perfectionné de fabrication d'un détersif synthètique de couleur satisfaisante. Sylvester Hebert S.) [Colgate Palmolive Peet Co.]. Франц. пат. 1085639, 4.02.55 [Oléagineux, 1955, **10**, № 4, 292 (франц.)]

Очищающее средство получают в результате смешивания растворимого силиката, щел. гипохлорита (NaOCl) и водн. суспензии алкиларилсульфоната. Е. К.

66886 П. Способ получения моющих и эмульгирующих средств, а также средств для валяния шерсти. Хесс (Verfahren zur Herstellung von Wasch-, Walk- und Emulgiermitteln. Hess Fritz) [Elektrochemische Fabrik Kempen.-Rhein Dr. Brandenburg & Weyland G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 918625, 27.09.54 [Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 761 (нем.)]

Способ получения смесей, приготовленных из продуктов конденсации белковых в-в и жирных к-т и капиллярноактивных сульфонатов, характеризующийся тем, что продукты конденсации белковых в-в и жирных к-т осаждаются из р-ров поверхностноактивными сульфокислотами и возникающий осадок затем вновь растворяется в щелочах. В. Я.

66887 П. Способ получения масляных и жировых дисперсионных систем (Verfahren zur Herstellung von Öl- und Fettdispersionen) [van Hees G. mb. H.]. Пат. ФРГ 919779, 2.11.54 [Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 761 (нем.)]

Способ получения масляных и жировых дисперсионных систем, характеризующийся тем, что в качестве эмульгаторов применяются пиро-, мета- или полифосфаты или их смеси. В. Я.

66888 П. Способ и аппаратура для увеличения смачивающей способности воды. Хевенор, Рейк (Procédé et dispositif pour augmenter le pouvoir mouillant de l'eau. Hevenor Rester P., Reich Irving) [Aquadyne Corp.]. Франц. пат. 1061675, 14.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3276 (нем.)]

Воду пропускают через аппарат, внутри которого находится легко растворимая в ней смесь, содержащая «тоник 218» (алкилмеркаптополиоксиэтиленовый эфир с прямой цепью) (до 67%), аэрозоль ОТ (Na-диоктилсульфосукцинат), жирные к-ты кокосового масла, стеариновую к-ту Na_2CO_3 и воду. Na_2CO_3 в присутствии воды образует мыло, посредством которого вся смесь превращается в прозрачную твердую массу, напоминающую парафин. В. К.

66889 П. Способ для очистки поверхностей от масла и маслянистых осадков и регенерация используемого моющего средства. Грум (Means for cleaning surfaces of oil and oily deposits and for reclaiming liquid used in cleaning. Groom Reginald William). Пат. США 2711978, 28.06.55

Патентуется способ очистки внутренних поверхностей баков с удалением маслянистых осадков. В бак вводят по крайней мере одну форсунку и через нее под давлением разбрызгивают по стенкам нагретый р-р соответствующего моющего средства. Последний вместе с маслом удаляют из бака и разделяют их путем отстаивания. Масло регенерируют. Отделенный р-р моющего средства снова нагревают и используют для повторного применения указанным методом. Ф. Н.

См. также: Воски 64112. Жиры 65113, 66205; 18749Бх, 19199Бх, 19566Бх. История 64069

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

66890. Международная конференция по сахарной промышленности в Праге. Левон (Międzynarodowy Zjard przem. cukrowniczego w Pradze. Lewon J.), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 1, 35—36 (польск.)

66891. Различные виды вырабатываемых сахаров и их применение. Куинлан (Sugar types and uses. Quinlan David), Food Engng, 1954, **26**, № 6, 85—86 (англ.)

Рассмотрена номенклатура различ. видов сахара в зависимости от величины кристаллов и назначение их в произ-ве пищевых продуктов. А. Е.

66892. О некоторых вопросах реконструкции сахарной промышленности. Шакин А. Н., Бенин Г. С., Сахарная пром-сть, 1955, № 7, 5—9

При составлении плана перевооружения технич. базы сахарной пром-сти рекомендуется, в частности, учитывать возможность устройства на базе использования старых з-дов, сокодобывающих станций (рапри), выпуск сахара-сырца и вывод желтых песков на з-дах, где продуктовые отделения имеют недостаточную мощность, создание механизированных свеклоприемочных пунктов и использование подъездных путей ряда мелких з-дов для обеспечения центральных з-дов сырьем. Г. Б.

66893. Аномалии при кристаллизации сахара при варке. Киндт (Anomalie nella cristallizzazione durante la cottura. Kindt G. G.), Ind. saccarif. ital., 1954, **47**, № 9—10, 376—378 (итал.)

Обзор возможных аномалий при кристаллизации сахара. Б. А.

66894. Кристаллизация сахарозы в присутствии незначительных количеств ионов кобальта. Судзуки (微量のコバルトイオンを用いる蔗糖結晶法に關する研究. 鈴木恪雄), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1954, **57**, № 10, 763—765 (япон.)

66895. Применение сатурационного мела В—К (Вашатко — Крижан) при хранении и вегетации сахарной свеклы. Иванченко, Рябочинский (Použitie saturačnej kredy V—K (Vašatko-križan) počas skladovania a vegetacie cukrovky. Ivančenko D., Rjabočinskij A.), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 10, 607—624 (словац.; рез. русс., нем.)

Исследовано влияние сатурационного мела В—К (Вашатко — Крижан) (МВК), приготовленного из фильтрпрессной грязи сахарного з-да, на качество сахарной свеклы при ее хранении и вегетации. Установлено, что хлорированный МВК задерживает микробиологич. процессы при хранении свеклы, сопровождающиеся распадом сахаров. Потери сахара при хранении у свеклы, обработанной МВК, значительно меньше, чем у обычной свеклы. Исследование хим.-технологич. свойств такой свеклы и соков показало, что МВК оказывает влияние на цветность сока, содержание несахаров, редуцирующих в-в, на скорость фильтрации и другие свойства. Соки из свеклы, обработанной МВК, более устойчивы: при уваривании их понижение щелочности, увеличение редуцирующих в-в и изменение цветности происходит в меньших размерах. Установлено, что при обработке сахарной свеклы МВК во время вегетации повышается сахаристость свеклы и улучшаются хим.-технологич. свойства сока. А. П.

66896. Влияние скорости движения тока жидкости на диффузию сахара внутри свекловичной стружки. Терзе, Терзе (Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit auf die Diffusian innerhalb des Rübenkörpers. Tegze M., Frau Tegze M.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1955, **11**, № 3—4, 405—414 (нем.; рез. русс., франц., англ.)

XUM

Для колич. определения величины сопротивления, оказываемого диффузии сахара из свекловичной стружки «граничной пленкой», образующейся по гидродинамич. причинам на граничной поверхности между кусками свекловичной стружки и протекающим соком, понятие сопротивления этой пленки заменено эквивалентным понятием — увеличения размера свекловичной стружки. Эксперим. определение толщины этого фиктивного приращения слоя стружки производили по методике, уже примененной в предыдущей работе (РЖХим, 1955, 50786), со свекловичными цилиндриками разного диаметра и при различных скоростях движения жидкости. Толщина фиктивной пленки при скорости в 1 *см/сек* оказалась равной $\sim 5\cdot 10^{-3}$ *см.* При изменении этой скорости в пределах 0,2—8,0 *см/сек* толщина пленки изменяется на $\sim 2\cdot 10^{-3}$ *см.* Л. Ш.

66897. **Диффузионная установка Олье. Олье** (Die Olier — Diffusion. Olier Louis), Z. Zuckerind, 1954, 4, № 7, 283—288 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны конструкция и принцип работы диффузионной установки Олье, вычислен к. п. д. и указаны ее преимущества. Приведены результаты работы установки в последний сезон сахароварения. А. П.

66898. **Опыты по очистке сока на свеклосахарном заводе. Бернадак** (Essais d'épuration des jus en sucrerie de betteraves. Bernadac B.), Inds. agric. et aliment., 1954, **71**, № 4, 335—340 (франц.)

Опыты, проведенные за время кампании 1953/54 г. на сахарном з-де в Кольвиле, показали эффективность описанного ранее процесса Веркэна (Inds. agric et aliment, 1953, **70**, № 5, 379—384) для очистки сока. Расход CaO при этом может быть понижен до 8 *г/л.* Б. А.

66899. **Рационализаторские методы в сахарном производстве. Диллингер** (Zlepšovacie metódy v cukrovarníctve. Dillinger Milslav), Přírod. védy škole, 1956, **6**, № 1, 1—6 (словац.)

Описаны преддефекация диффузионного сока по методу Вашатка и получение мела из фильтрпрессной грязи по способу Вашатка—Крижана. Е. Ш.

66900. **Возможности развития энергетического хозяйства в сахарной промышленности. Олле** (Az energiagazdálkodás fejlesztési lehetöségei a cukoriparban. Olle Lászlo), Cukoripar, 1954, **7**, № 9, 161—167 (венг.)

Доклад на конференции по энергетике в сахарной пром-сти в 1954 г. Отмечается, что использование тепла дымовых газов (т-ра 250°) для сушки резаной свеклы может дать экономию энергии в 6—8%. Приведены расчеты расхода тепла на выпарке и других станциях. При выходе сахара 15% суммарный миним. расход пара будет $\sim$39,5 *кг/ц* свеклы (по норме можно требовать расход 45,5 *кг/ц* или 24000 *ккал/ц*). Использование резервов: тепла конденсатных вод и от вакуум-аппаратов может привести к уменьшению расхода пара до уровня $\sim$20 000 *ккал/ц.* Г. Ю.

66901. **Из опыта работы Корецкого сахарного завода. Мартынюк Е. И.,** Сахарная пром-сть, 1955, № 8, 29—30

Для облегчения контроля за выполнением технологич. процесса в помещение лаборатории з-да подведены трубы диам. 33 *мм*, по которым непрерывно циркулирует сок (преддефекованный, 1-ой сатурации, перед выпаркой). Отбор проб соков для анализа производят непосредственно в лаборатории. Сообщается об удачном устройстве для автоматич. подачи колеровки на основную дефекацию в зависимости от кол-ва диффузионного сока, поступающего на очистку; для чего установлены два сборника, в один подается диффузионный сок, а во второй — колеровка; оба сборника оборудованы связанными между собой поплавками, рассчитанными таким образом, чтобы при отсутствии диффузионного сока выход кслеровки на дефекацию был бы исключен и наоборот — при бóльшем кол-ве проходящего через первый сборник диффузионного сока был бы обеспечен беспрепятственный спуск колеровки на дефекацию. Г. Б.

66902. **Оценка анализов свекловичной стружки статистическим методом. Бурианек, Вендер** (Matematicko-statistické hodnocení rozborů sladkých řízků. Burianek J., Vender M.), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 10, 247—249 (чеш.; рез. русс.)

Изучено, как часто следует определять дигестию свекловичной стружки для обеспечения требуемой точности среднесуточных и среднепроизводственных величин дигестии и какова точность указанных величин при определении дигестии ежечасно, согласно существующим методам. Установлено, что точность среднесуточных и среднепроизводственных величин дигестии ниже предполагаемой; однако увеличение числа определений для повышения точности — экономически нецелесообразно. Е. Ш.

66903. **Экспересс-метод определения влажности сахара. Ерещенко. Г. В.** (砂糖水份快速測定法. 葉列仙柯 Г. В.),化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 4, 185 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1953, 2062.

66904. **Определение влажности сахара-рафинада. Гарино** (La determinazione dell'umidità dello zucchero raffinato. Garino Mario), Ind. saccarif. ital., 1954, **47**, № 5—6, 204—206 (итал.)

Рассмотрены недостатки существующего метода определения влажности сахара-рафинада сушкой до постоянного веса (недостаточная точность результатов анализа и длительность времени, потребного для его завершения) и предложен новый метод определения влажности посредством прибора «Damptester». Проба сахара, взятого для анализа, помещается в металлич. коробку, которая вводится в цепь постоянного тока любого вольтажа и с постоянным сопротивлением (R_v). Сопротивление пробы сахара (R_x) меняет напряжение в цепи (V_v) в зависимости от влажности сахара. Решетка электронной лампы отрегулирована так, что при $R_x = \infty V_k = 0$. Когда $V_k \neq 0$ через mA проходит катодный ток, обратно пропорциональный R_x, который и надлежит измерить. Шкала mA градуирована прямо в процентах влажности, содержащейся в сахаре-рафинаде, от 0,02 до 0,2%. Результаты получаются через несколько секунд (погрешность может быть лишь в третьей десятичной цифре процента влажности). Отмечается, что указанная точность достигается лишь для сахара-рафинада зольностью $<$0,04 и содержанием инвертного сахара $<$0,03%. Н. С.

66905. **Природа ошибки при поляризации тростникового сахара — сырца при осветлении свинцовыми солями. Эйнон, Тейт, Гаскин** (The nature of the lead error in the polarization of raw cane sugars. Eynon L., Tate A. E., Gaskin J. G. N.), Internat. Sugar J., 1955, **57**, № 673, 7—9, (I. S. I., 1954, 56, № 664, 100—104) (англ.)

См. РЖХим, 1956, 17891.

66906. **Расчет продуктов в производстве сахара из свеклы. Гарсия-Агуадо** (Recuento y cálculo de productos en la fabricación de azúcar de remolacha. Garcia Aguado Remigio), Dyna, 1955, **30**, № 6, 368—377 (исп.)

Пример расчетов в контроле свеклосахарного производства. Б. А.

66907. **Сравнение экономичности сушки отходящими газами и огневой сушки на свеклосахарных заводах с энергетической точки зрения. Фишер** (Nacin uporedjenja termičke ekonomicnosti odvojenog i kombinovanog nacina susenja rezanaca u industriji

secera. F i s e r E r n e s t), Tehnika, 1955, **10**, № 11, 1656—1657 (серб.; рез. нем.)

Изложены показатели, характеризующие расход горючего для сушки жома на сахарных з-дах. Установлено, что более экономичной является сушка жома отходящими газами. А. П.

66908. Определение коэффициентов экстракции при извлечении сока из сахарного тростника. И г о, С м а р т (Determination of milling extractions. H u g o t E m i l e, S m a r t S. G.), Internat. Sugar J., 1955, **57**, № 676, 107—108 (англ.)

В результате обсуждения ф-лы, предложенной Смартом (см. РЖХим, 1956, 11486), Иго рекомендует для определения коэфф. экстракции сока из сахарного тростника ур-ние, основанное на балансе растворимых в-в, поступающих с тростником на станцию по извлечению сока и оставляющих эту станцию в виде сырого сока и багассы: $(1-f)\,Bx_a = M \cdot Bx_m + Bx_в \cdot (f/m)$, где Bx_a — % сухих в-в багассы, f — % клетчатки в тростнике, m — % клетчатки в багассе, M — кол-во сырого сока в % к весу тростника. Г. Б.

66909. Варка оттеков и система заводки кристаллов в условиях Наталя. С т е й н (Molasses graining and the magma system under Natal conditions. S t e y n C. L.), Internat. Sugar J., 1955, **57**, № 675, 79—80 (англ.)

В условиях работы тростниковосахарных з-дов Наталя при применении трехпродуктовой схемы лучшим способом варки утфелей и заводки кристаллов оказался следующий. Часть оттека А с доброкачественностью (Дб) 68 и 70% сухих в-в уваривают в вакуум-аппарате при разрежении 600 *мм* рт. ст. и 71°; контроль варки ведут при помощи кондуктометра, показание которого ко времени заводки кристаллов должно быть 68 *ma* (при 4 *в*). Заводку кристаллов осуществляют 100 *г* сахарной пудры для варки в 21,6 *м*³ утфеля; дальше отрабатывают кристалл, подавая в аппарат воду с таким расчетом, чтобы показание кондуктометра поддерживалось на уровне 55 ma; через 2—2,5 часа прекращают водяные подкачки, снижают т-ру до 63° и при показании кондуктометра 35 ma начинают подкачивать оттек В с Дб 54—55. За 1 час до конца варки т-ру поднимают до 71° и окончательно сгущают массу до плотности 97% сухих в-в при показании кондукторометра 32 ma. Весь процесс варки утфеля С занимает 8—9 час. Из желтого сахара С с Дб 95,0, полученного после центрифугирования утфеля С, сваренного по вышеописанной прописи, путем смешения с сиропом приготовляют массу (магма) плотностью 87% сухих в-в и Дб 89,0 ед. Для варки утфеля В в аппарат затягивают магму в кол-ве $1/3$ объема аппарата и варку ведут на сиропе до получения утфеля в кол-ве $2/3$ объема аппарата. Половину полученного утфеля используют для варки утфеля А на сиропных подкачках, а из второй половины утфеля варят утфель В при подкачках оттека А. При осуществлении описанной схемы работы размер кристаллов был: сахара С — 0,31 *мм*, сахара В — 0,60 *мм* и сахара А — 0,87 *мм*; Дб смеси сахара А и В (конечный продукт произ-ва) была 98,28 ед. При Дб сиропа 85,09 ед. Дб продуктов была: утфеля А — 86,04, утфеля В — 76,41, утфеля С — 59,30, конечной мелассы 40,24 ед.; кол-во всех утфелей составило 1,46 *м*³ на 1 *т* сахара. Г. Б.

66910. Автоматическое взвешивание сока и воды в сахарном производстве. П е р к (Automatic weighing of juice and water. P e r k G. M.), S. Afric. Sugar J., 1953, **37**, № 12, 779, 781, 783, 785, 787, 789, 791, 796, 813 (англ.)

66911. Схема автоматического регулирования непрерывности потока сока. П е л е т м и н с к и й В. Н., Сахарная пром-сть, 1955, № 7, 17—20

В условиях сахарного з-да большое значение имеет создание автоматич. регулирования непрерывности и равномерности основного производственного потока, состоящего из жидкостей — сока, сиропа и воды. В приведенной схеме, разработанной применительно к оборудованию Красно-Яружского сахарного з-да, основными элементами являются регуляторы подачи, представляющие собой регулирующие органы в виде разгруженных вентилей с двойным клапаном, автоматически управляемых от поплавков в зависимости от уровня жидкости в сборниках или спец. сосудах для поплавков. Передача от поплавка на шпиндель клапана осуществляется с помощью винтовой передачи, аналогичной передаче, применяемой в автоматах водоотводчиках. Применение описанной схемы ликвидирует возможность переполнения аппарата и неизбежных при ручном регулировании разливов, что подтверждено уже практикой работы Красно-Яружского сахарного з-да. Г. Б.

66912. Улучшенная конструкция трубчатого выпарного аппарата для сахарных заводов. М а т х у р (An improved design of calandria in multiple effect evaporator for sugar factories. M a t h u r R a m B e h a r i L a l), Indian Sugar, 1954, **4**, № 7, 337—341 (англ.)

Низкая производительность существующих выпарных аппаратов (22—30 *кг/м²*/час выпаренной воды) вызывается в первую очередь смешением поступающего в аппарат и выходящего из него сока. Для резкого улучшения работы выпарного аппарата с трубчатой поверхностью нагрева предложена конструкция, в которой сок подводится в аппарат через дырчатую кольцевую трубу, чем избегается смешивание соков. Между трубчатой поверхностью нагрева и стенкой аппарата имеется кольцевой канал. Циркуляция сока проходит по двум контурам — между нагревательными трубками и центральной трубой и между этими же трубками и кольцевым каналом, откуда также производится отбор сока в следующий корпус выпарной станции. Этот аппарат дает возможность получать постоянную плотность сиропа при повышенной производительности и меньшем загорании выпарки. Г. Б.

66913. Затвердение фильтрпрессного холста. Ш а х а (Stiffening of filter press cloth. S a h a J. M.), Indian Sugar, 1955, **4**, № 12, 631—633, 635—636 (англ.)

На некоторых тростниковосахарных з-дах Индии наблюдались случаи быстрого затвердения фильтрпрессного холста в результате забивания пор осадком. Лабор. опыты и заводские наблюдения показали, что лучшим способом восстановления фильтрующей способности бывшего в работе холста является кипячение его в разб. р-ре HCl с последующей промывкой холста в щел. р-ре. Г. Б.

66914. О промышленном производстве декстрана. О у э н (Production of industrial dextran seen as promising outlet for surplus sucrose. O w e n W m. L.), Sugar, 1955, **50**, № 5, 48, 48, 64 (англ.)

Дальнейший рост сахарной пром-сти в США и западном полушарии возможен при использовании сахарозы для промышленных целей. Наиболее перспективным потребителем сахарозы может быть произ-во декстрана («вискоба»). Исследования показали, что полученный ферментативным путем декстран является ценным продуктом как ингибитор воды в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей пром-сти; декстран может заменить гуммиарабик. Приведены экономические данные возможных потребностей в сахаре для произ-в декстрана лимонной и молочной кислот. Г. Б.

66915. Возможности уменьшения отходов в сахарной промышленности. Т о т - Ж и г а (A cukorveszteségek további csökkentésének lehetőségei. T ö t h

Zsiga István), Cukoripar, 1955, 8, № 8, 145—148 (венг.)

66916. «Весы Метельского» — новый способ определения крахмалистости картофеля. Грудковский («Waga Metelskiego»— nowa metoda oznaczania skrobiowości w ziemniakach. Grudkowski S.), Postepy nauk polniczych, 1955, 2, № 3, 135—139 (польск.)

Весы Метельского (двухплечные коромысловые весы, построенные на законе Архимеда) имеют ряд преимуществ. Навеска для определений может меняться в пределах 1 : 10. Определение более простое и быстрое. Можно определять крахмалистость картофеля в любом его кол-ве: в пробах картофеля с одного куста и даже одного клубня. Описано устройство весов, представлены расчеты, принципиальные схемы и способ применения. Л. Ш.

66917. Некоторые методы характеристики фракций при исследовании структуры крахмала. Ламнитт, Фуллер (Some methods used for characterising fractions in investigations on the structure of starch. Lampitt L. H., Fuller H. C.), Stärke, 1955, 7, № 9, 223—226 (англ.)

Методы дифференцирования крахмальной молекулы по ее составным частям подразделяются на: физ. (вязкость, ультрацентрифугирование, светорассеяние); ферментативные; хим. (редуцирующая способность) и физ.-хим. (р-ция с иодом и спиртом). Проверены и уточнены некоторые способы. Приготовление р-ров крахмала или его фракций для определения вязкости необходимо производить в инертной атмосфере для избежания воздействия кислорода воздуха. Отмечено, что метод дифференцирования при помощи β-амилазы не может считаться достоверным. Для определения редуцирующей способности рекомендуется способ с применением феррицианида. Для р-ции с иодом рекомендуются методы колориметрический и амперометрический. Приведены результаты исследований. Н. Б.

66918. Быстрые методы испытания крахмалов на их пригодность для кислотного гидролиза. Винклер (Schnellmethode zur Prüfung von Stärken auf ihre Eignung für Säurehydrolysen. Winkler Siegfried), Stärke, 1955, 7, № 9, 226—233 (нем.)

Описана новая методика быстрого испытания и оценки пригодности крахмала (К) для его кислотного гидролиза. Опыты проводились в запаянных стеклянных трубках, нагреваемых в глицериновой бане при т-рах >120° со стандартными р-рами различных видов и сортов К (4 *г* сухих в-в К в 10 *мл* всего р-ра) с последующим исследованием их. Получена наивысшая степень гидролиза К в 90,9%. Степень гидролиза определяется в значительной доле Н-ионами К. Щел. компоненты могут снизить степень гидролиза до 40%. Приписывая это буферности крахмальных р-ров, автор, однако считает, что pH К не может служить мерилом для установления дозировки к-ты, как катализатора. Установлено, что повышение т-ры гидролиза на 30° (от 120 до 150°) ускоряет процесс более чем в 10 раз. Труднее всего подвергается гидролизу ловушечный К, легче К маниока и картофельный. Особыми опытами установлено, что прямой зависимости между уд. вращением гидролизата и степенью гидролиза К нет и расхождение может достигать 5—6%. Повышение т-ры гидролиза дает быстрое нарастание цветности гидролизата; после 140° этот процесс стабилизируется. Фильтрация нейтрализованных сиропов снижает их цветность. Присутствие солей тяжелых металлов влияет на ход гидролиза; соли Cu снижают цветность сиропа до нейтр-ции и при нейтр-ции удаляются. Результаты опытов сведены в таблицы и графики. Разработанная методика рекомендуется для практич. оценки качества К и установления технологич. параметров его гидролиза. Н. Б.

66919. О получении альгината натрия. I. Обработка сырья — водорослей. Кумэ, Нисимада (Studies on the preparation of sodium alginate. (I). Treatment of the raw material seaweed. Kume Taizo, Nishimada Hiroshi), Rec. Oceanogr. Works Japan, 1955, 2, № 3, 94—98 (англ.)

Проведены исследования по разработке метода получения альгината натрия повышенного качества. При обработке водорослей Ecklonia bicyclis р-ром формалина с последующим извлечением альгиновой к-ты с помощью р-ра углекислого натрия увеличивается степень набухания водорослей и скорость экстрагирования альгиновой к-ты. Отбеливание смесью хлорита и гипохлорита (в соотношении 2 : 1) позволяет получать альгиновую к-ту белоснежной белизны с миним. снижением ее вязкости. Н. А.

См. также: Крахмал 64653, 65933. Сахар 65033, 65372, 65373; 18745Бх, 18746Бх. История 64068

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

66920. Определение усвояемых хлебопекарными дрожжами азотистых веществ в патоке. Хейнц (Bestimmungen des für die Bäckerhefe verwertbaren Stickstoffs in der Melasses. Heinz L.), Internat. Fachzeitschrift Brau,— Gärungs- und Kältetechn., 1956, 9, № 3, 49—50 (нем.)

Описан лабор. прибор (с электрообогревом) для сбраживания 5 *г* испытуемой патоки при 30° продуванием воздуха, поддерживаемых электрообогревом. По разнице содержания азота до и после брожения определяется кол-во усвояемого дрожжами азота патоки. Содержание азота определяется по микрокьельдалевскому методу в 0,1 *г* исходной патоке и в 1 *мл* прозрачного фильтрата паточной бражки. Продолжительность брожения 8 час., а определения азота — около 90 мин. Г. О.

66921. Исследование сырья в плодово-спиртовой промышленности. Островская (Nyersanyagvizsgalat a gyümölesszeszıparban. Osztrovszky Antalne), Elelm. ipar., 1954, 8, № 9, 266—270 (венг.)

Изложены результаты определения сахаров в черешне и сливе, используемых в спиртовой пром-сти. А. П.

66922. Термообработка картофеля и зерна в спиртовой промышленности по новому методу. Бернштейн (Prelucrarea termica cartofilor şi cerealelor în industria spirtului după o nouă metoda. Berstein I.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 4, 11—13 (рум.)

Описан метод Забродского, применяемый в спиртовой пром-сти СССР для уменьшения потерь, вызванных р-цией между аминокислотами и сахарами в процессе термич. обработки. А. М.

66923. Диацетил в сыром сульфитном спирте. Суомалайнен, Кирьонен, Пелтонен (Diacetyl im rohen sulfitsprit. Suomalainen Heikki, Kirjonen Arvi, Peltonen Risto J.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1955, 102, № 5, 338—341 (нем.)

При очистке спирта-сырца, содержащего SO_2, от карбонильных соединений получением производных с 2,4-динитрофенилгидразином обнаружилось фиолетовое окрашивание. Последующее выделение и идентификация продукта, дающего окраску, показало, что это диацетил, содержание которого иногда достигает 50 *мл/л*. Е. Д.

66924. Опытное производство виноградной водки. Кагами, Мородзуми, Сидзё, Ку-

XUM

бота (ブランデー製造試驗. 原料並びに蒸溜方法に關する硏究. 加賀美元男, 兩角劦喜, 四条德崇, 久保田章), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1955, **50**, № 11, 103—99 (япон.; рез. англ.)

Установлено, что двойная перегонка с использованием аламбика для первичной перегонки вина и кубового аппарата для вторичной перегонки полученного дистиллата дает наилучшие результаты. Приводятся показатели состава перерабатываемого сырья и принципиальная схема, рекомендуемого способа перегонки. Г. О.

66925. **Влияние добавления мочевины на процессы брожения при производстве сакэ. Итано, Кондэ, Нода, Накатани, Ямамото** (清酒醸造における Ureaの効果. 板野醇平, 小出巖, 野田芳之, 中谷豊, 山本亂子), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1955, **50**, № 12, 47—44 (япон.; рез. англ.)

Установлено, что при добавлении 100 *г* мочевины к нормальному суслу, получаемому от переработки около 1440 *л* риса, выход сакэ возрастает с 72, 64 до 78,65%. Добавление мочевины оказалось также полезным при переработке ненормального сусла. Г. О.

66926. **О качестве воды при производстве сакэ. Ямада, Йосидзава, Иноуэ, Окада** (清酒醸造用水について. 所謂«強い水»の意義. 山田正一, 吉澤淑, 井上博, 岡田德一郎), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1955, **50**, № 12, 50—48 (япон.; рез. англ.)

Установлено, что наилучшая для произ-ва сакэ вода отличается более высоким содержанием фосфатов в 2,5 *мг/л* P_2O_5 против 0—1,4 *мг/л* в остальных пробах воды из разных з-дов, рек и морей. Г. О.

66927. **Анализы вод, используемых при производстве сакэ. Йосидзава** (醸造用水の分析. «強い水»と良酒產出醸造家使用水との關連について. 吉澤淑), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1956, **51**, № 1, 54—51 (япон.; рез. англ.)

Приводятся результаты анализов проб воды з-дов, вырабатывающих доброкачественные сакэ, по показателям: хим. состава, буферности и влияния на рост дрожжей и молочнокислых бактерий. Сопоставляются показатели вод, отличающихся по своим качеств. воздействиям на процессы произ-ва сакэ. З. О.

66928. **Спектрофотометрическое определение природных красящих веществ в виски и подобных напитках. Шёнеман, Про, Матерс** (Spectrophotometric determinatin of the natural coloring material in distilled spirits. Schoeneman R. L., Pro M. J., Mathers A. P.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, **38**, № 3, 821—825 (англ.)

С целью определения натуральных красящих в-в виски, обусловленных экстракцией из дерева при хранении, и отделения их от искусств. красителей (колер и др.) предложен метод экстракции окраски метилпропилкетоном (2-пентанон). 20 *мл* виски помещают в градуированный смесительный цилиндр, добавляют 10 *мл* насыщ. р-ра NaCl, 0,5 *мл* кон. HCl, 10 *мл* 2-пентанона и смесь взбалтывают. Через 1 час. отделившийся органич. слой спектрофотометрируют при 430 *mμ*. Если интенсивность окраски слоя велика или он помутнен, то добавляют равный объем 50%-ного этанола. В результате работы показано, что большинство виски (разных лет и типов) содержало органорастворимой окраски около 0,9 от общей. Колер не переходит в органич. фазу, а окраска хересных вин переходит незначительно. И. С.

66929. **Качественная оценка товарного сахара для производства ликеров. Цаблинский** (Die Bewertung von Verbrauchszucker mit Berücksichtigung der Anforderungen der Likörfabrikation. Zablinsky Karl), Branntweinwirtschaft, 1955, **77**, № 20, 381—384 (нем.)

Обзор способов качеств. оценки сахара в довоенной Германии и ФРГ. Библ. 13 назв. Г. О.

66930. **Определение серы в спирте методом сожжения Пельтонен, Нёйеншвандер, Суомалайнен** (Die Bestimmung des Schwefels im Sprit nach der verbrennungsmethode. Peltonen Risto J., Neuenschwander P., Suomalainen Heikki), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1955, **102**, № 4, 245—253 (нем.)

Ламповый метод ASTM определения S в нефтепродуктах распространен на спирт. Навеску ~20 *г* спирта сжигают и поглощают продукты сгорания в аммиачном р-ре, содержащем H_2O_2 для перевода S в сульфат, осаждаемый гидрохлоридом бензидина. Сульфат бензидина отфильтровывают, растворяют в горячей HCl, разбавляют водой до определенного объема и определяют в аликвотной части бензидин спектрофотометрически при 250 *mμ*. Метод дает возможность определять 0,015—6,0 *мг*/100 *мл* и дает среднюю погрешность 0,04. Метод пригоден также для определения S в CH_3OH и других спиртах. Б. А.

66931. **Полиэтилен и силикон в водочной промышленности. Фулон** (Polyäthylene und Silicone in der Branntweinwirtschaft. Foulon A.), Branntweinwirtschaft, 1954, **76**, № 22, 449—450 (нем.)

Указывается на возможность применения полиэтилена и силикона в качестве конструктивного, антикорозийного и упаковочного материала в водочной промышленности. Л. Ш.

66932. **Утилизация барды спиртовых заводов, перерабатывающих свеклосахарную патоку. Малченко А. Л., Криштул Ф. Б., Скирстымонский А. И.**, Спирт. пром-сть, 1955, № 3, 6—11

При произ-ве спирта из мелассы паточная барда (ПБ) как кормовое средство равноценна картофельной барде; за последнее время ее кормовое качество повысилось в связи с уменьшением содержания K_2SO_4. Скармливание скоту не использует всей ПБ и поэтому представляют интерес методы технич. утилизации ПБ, состоящие из выделения из бражки дрожжей, концентрирования ПБ наиболее рациональными методами, выделение глицерина, сжигания ПБ с использованием тепла и получения из золы поташа и других в-в. Указывается на получение от сжигания ПБ тепла, полностью обеспечивающего паром и электроэнергией произ-во на з-де спирта-сырца из паток; приводится только технич. схема. И. Б.

66933. **Годовой отчет Института пивоварения** (Annual report of the Institute of Brewing), J. Inst. Brew., 1956, **62**, № 2, 109—143 (англ.)

66934. **Химия пива. Ваносси** (Chimica della birra. Vanossi Lorenzo), Illustr. scient., 1953, **5**, № 40, 24—29 (итал.)

Популярная статья. Б. А.

66935. **Значение пива в солеограниченной диете. Швейсхеймер** (Der Wert von Bier in salzarmer Kost. Schweisheimer W.), Brauerei, 1955, **9**, № 78—79, 578—579 (нем.)

Приводятся ссылки на ряд наблюдений и высказываний врачей относительно допустимости пива в диете больных с ограничением потребления поваренной соли. По сравнению с другими напитками (даже водой), пиво содержит меньше поваренной соли, но богато прочими минер. солями и витаминами (рибофлавин, пиридоксины, ниацин). А. Е.

66936. **О биологической чистоте и стойкости пива, профильтрованного через кизельгур. Янеш** (Ueber die biologische Reinheit und Haltbarkeit der mit

Kieselgur filtrierten Biere. Janensch J.), Brauerei, 1955, 9, № 78—79, 560—561 (нем.)

Изучалась зависимость качества пива от фильтрации через кизельгур. Определялась прозрачность, биологич. чистота и стойкость 26 проб пива путем исследования осадка 4-недельной культуры и высевом 25 капель по Линднеру. Фильтрация через кизельгур способствовала удалению дрожжей и бактерий, что повышало стойкость пива и сохраняло первоначальную прозрачность его в течение испытуемого срока. Р. З.

66937. Фотокатализ в потемнении цвета сусла. Бакингем, Бишоп (Photocatalysis in the darkening of wort colour. Buckingham J. E., Bishop L. R.), J. Inst., Brew., 1956, **62**, № 2, 160 (англ.)

При хранении образцов сусла из ячменного солода в течение 2—2,5 час. в темноте и на солнечном свете установлено, что в первом случае цвет его почти не изменился, во втором значительно потемнел. Добавление аскорбиновой к-ты задерживало изменение цвета сусла при выдержке на свету. Потемнение сусла объясняется р-цией фотокаталитич. окисления, предупредить которую можно исключением действия света при затирке солода и в течение некоторого периода хранения затора. А. Е.

66938. О белковой стойкости пива и ее заблаговременном определении. Кнорр (Über die Eiweißstabilität und die Haltbarkeitsvorausbestimmung des Bieres. Knorr Fritz), Brauwelt, 1955, **B95**, № 33—34, 476—480 (нем.)

Кратко изложены теоретич. основы, практические способы повышения, а также методы определения заранее коллоиднобелковой стойкости пива. Н. Л.

66939. Устойчивость пены пива. 2. Зависимость пенистости пива от содержания альбумоз. Клоппер (De schuimhoudendheid van bier. 2. De Schuimduur als Functie van de Stikstofverdeling. Klopper W. J.), Internat. tijdschr. brouw. en mout., 1953 — 54, **13**, № 7—8, 114—118 (флам.)

Установлена связь между устойчивостью пивной пены и кол-вом альбумоз в пиве; пиво, лишенное альбумоз, обладает очень слабой способностью к пенообразованию. Определенное значение имеют также пептоны. Во время образования пены эти в-ва концентрируются в последней. См. также РЖХим, 1956, 14725. А. П.

66940. Устойчивость пены пива. 3. Влияние хмеля на поверхностную вязкость и устойчивость пены пива. Клоппер (De schuimhoudendheid van bier III.— De invloed van de hop op de oppervlakteviscositeit en de schuimhoudendheid van bier. Klopper W. J.), Internat. tijdschr. brouw. en mout., 1953—1954, **13**, № 9—10, 131—138 (флам.; рез. англ., франц., нем.)

Благоприятное влияние хмеля на устойчивость пены пива объясняется взаимодействием между белками пива и некоторыми компонентами хмеля. В основном гумулон и лупулон оказывают пеноразрушающее действие, но при кипячении гумулон превращается в продукт, обладающий стабилизирующим действием на пену (возможно изогумулон). Улучшение пенообразования путем варки хмеля связано с образованием вязких мембран, что установлено измерением поверхностной вязкости. А. П.

66941. Устойчивость пены пива. Стойкость пены как функция распределения азота (Die Schaumhaltbarkeit des Bieres. Die Schaumdauer als Funktion der Stickstoffverteilungsch I. B.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1954, **7**, № 5, 54—56 (нем.)

Удаление коагулируемого белка кипячением не оказывает большого влияния на пеностойкость пива. При осаждении высокомолекулярных азотистых в-в $MgSO_4$ стойкость пены снижается с 320 до 110 сек. Изучалось влияние различных фракций азотистых в-в пива по Лундину на пенообразование в колонке Грей и Стона, вспениванием пива пропускаемой CO_2 и анализом распавшейся собранной пены. В пиве, полученном из пены, было найдено значительно больше фракций белков А и В, а также хмелевых смол, чем в обычном пиве. Л. Ш.

66942. Высота стационарной пены. Финци-Контини (L'altezza delle schiume stazionarie. Considerazioni dimensionali. Finzi Contini Bruno), Chimica e industria, 1954, **36**, № 6, 452—454 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Высота стационарной пены, образующейся над жидкой фазой, является сложной функцией величин $p/la\rho$ и μ/λ, где p — внутреннее давление, l — высота столба жидкости, находящегося в равновесии с пеной, ρ—плотность пены, a—ускорение, сообщаемое пене, μ—вязкость жидкости и λ — поверхностное натяжение. Б. А.

66943. Дикие дрожжи с точки зрения технологии пивоварения. Уайлс (The wild geast problem as a facet of brewing technology. Wiles A. E.), Wallerstein Labs Communs, 1954, **17**, № 59, 259—281 (англ.; рез. франц., исп.)

Описываются приемы идентификации диких дрожжей. Разработана система, учитывающая морфологич. особенности этих дрожжей и их потребность в факторах роста. Используя спец. питательные среды и вводя в синтетич. среды определенные источники углерода, достигают подавление роста культурных дрожжей, при продолжающемся росте диких. Опровергается существующее мнение, что некоторые виды диких дрожжей менее требовательны и развиваются быстрее культурных. Помутнение пива, вызываемое дикими дрожжами, объясняется отсутствием электрич. заряда на поверхности дрожжевых клеток. В. П.

66944. Вода в пивоварении и ее обработка. Бёмель (Brauwasser und seine Behandlung. Böhmel), Dtsch. Genußmitt.-Z., 1953, **5**, № 8, 209 (нем.)

Описано 4 способа обработки воды для произ-ва мюнхенского пива. См. РЖХим, 1954, 50846. А. Е.

66945. Научный контроль воды, заменителей солода и хмеля. Уэбб, (Scientific control of water, adjuncts and hops. Webb J. I.), Brewers Guardian, 1954, **83**, № 3, 84—104 (англ.)

Лекция. Рассматриваются влияние солевого состава воды на качество сусла и пива, хим. состав различных сахаров, несоложеного зерна, ячменных и кукурузных хлопьев и сравниваются аналитич. данные сусла и пива, полученные при частичной замене солода этими материалами, с данными при работе на одном солоде. Разбирается антисептич. действие хмеля в зависимости от содержания α-кислоты и β-части в хмеле, а также изменение его от продолжительности кипячения сусла с хмелем. Библ. 59 назв. Л. Ш.

66946. Иностранные пивоваренные ячмени в климатических условиях Турции. Акман, Беркман, Языджиоглу (Die ausländischen Braugersten unter den türkischen klimatischen Verhältnissen. Akman Arif Veli, Berkmen Nejat, Yazicioglu Turgut), Brauwelt, 1954, **B**, № 14/42, 587—590 (нем.)

Сообщается о результатах исследования 13 сортов пивоваренного ячменя, полученных из различных европейских стран. Установлено, что при летнем посеве в климатич. условиях Анкары они почти полностью утратили свои пивоваренные качества, при зимнем посеве почти все сорта дали хорошие результаты. А. Е.

66947. О пивоваренных достоинствах солода. II. Фусс (Über den Brauwert des Malzes II. Fuß K.), Brauwissenschaft, 1954, № 11, 244—247 (нем.; рез. англ.)

Критическое рассмотрение и обсуждение применяемых методов оценки пивоваренной ценности солода. Часть I см. РЖХим, 1955, 27939. А. Е.

66948. **Пивоваренная оценка солода, в особенности по методу Хартонга. I—III. Р у э** (Die Brauwertbeurteilung des Malzes unter besonderer Berücksichtigung der Hartong — Methode. I.—III. R u h e H e l l m u t), Brauwelt, 1954, № 61, 910—912; № 62, 921—922; № 63, 937—938 (нем.)

Критический разбор методов пивоваренной оценки солода. Приведены схемы анализа Деклерка и Беккера-Зибеля. Рассмотрены методы определения экстрактивной разности, мучнистости, содержания растворимых белков, консистенции затора фаринографом Брабендера и вязкости сусла. Подробно описан и рекомендован метод оценки солода, предложенный Хартонгом. А. Е.

66949. **Исследование связи метода сушки, качества солода и теплообмена при сушке солода. Р о т м а й е р** (Studie über den Zusammenhang von Darrmethodik, Malzqualität und Wärmewirtschaft bei Malzdarren. R o t h m a i e r K u r t), Brauwissenschaft, 1954, № 2, 25—28; № 3, 43—50; № 4, 73—75 (нем.)

Рассматривается ряд положений теории сушки и теплотехники применительно к сушке пивоваренного солода. Описываются способы передачи тепла солоду, дается определение коэфф. полезного действия солодосушилок, влияния климатич. условий и погоды на процесс сушки, приводятся данные по расходу тепла на испарение 1 *кг* воды из солода в зависимости от т-ры сушки. С. Щ.

66950. **Влияние отдельных фракций дробленого солода на сусло и пиво. М ю н д е р** (Versuche über den Einfluß der einzelnen Malzanteile auf die Würzen und die daraus hergestellten Biere. M ü n d e r H e r m a n n), Brauwissenschaft, 1953, № 5, 79—84 (нем.)

Исследованы пивоваренные качества солодовой муки, тонкой и грубой крупки и отрубянистых частиц (скорость осахаривания, выход экстракта, кол-во азотистых в-в), а также приготовленного из них сусла и пива. Качеств. показатели последних снижались при переходе от муки к грубой крупке и отрубянистым частицам. А. Е.

66951. **Оценка хмеля. II. Поляриметрическое определение гумулона. Д е й в и с, Г о в а р д** (Evaluation of hops. II. Polarimetric determination of humulone. D a v i e s J. W., H o w a r d G. A.), J. Inst. Brew., 1953, 59, № 3, 210—230 (нем.)

Большинство методов оценки хмеля состоит в гравиметрич. определении гумулона (I) в виде его свинцовой соли. Доказана неприменимость этого определения при анализе старого хмеля вследствие неполного осаждения свинцовой соли I. Избежать этого можно при избытке ацетата свинца, что подтверждается данными, приведенных анализов хмеля. Однако более простым и быстрым является поляриметрич. определение фракций I, растворимых в этиловом и петр. эфире. Приводятся описание метода и результаты анализов хмеля на содержание I гравиметрич. и поляриметрич. методами. Сообщение I см. РЖХим, 1953, 7807. А. Е.

66952. **Анализы хмеля урожая 1953 г.**— (Institute of brewing hop trials 1953 crop.—), J. Inst. Brew., 1955, 61, № 5, 372—376 (англ.)

Характеристика сортов хмеля: D3, 114 C2, OT48 и J2, в частности по общему кол-ву мягких смол и мягких α-смол. И. С.

66953. **Опыты по экстракции горьких веществ хмеля с помощью ультразвука. П у р ч е р т, К а р а ч** (Über Versuche zur Hopfenextraktion mittels ultraschall. P u r t s c h e r t F., C a r a t s c h F.), Brauwelt, 1955, B95, № 48—49, 805—812 (нем.; рез. англ., франц.); Brasserie, 1955, 10, № 108, 178—184 (франц.)

На з-де проведены 5 опытных варок с целью установления экономии хмеля за счет применения ультразвука. Каждая варка была разделена на две половины, которые кипятились раздельно в двух сусловарочных котлах. В одном из котлов производилось облучение сусла при помощи высокочастотной установки, другой котел содержал контрольное сусло. Контрольное и опытное пиво было подвергнуто широкой дегустации. Аналитич. исследования показали, что в облученном пиве кол-во белкового отстоя было на 3,5% больше, брожение сокращалось на один день, дображивание было более интенсивное, фильтрация протекала нормально. Из хмеля извлекалось на 10—30% горьких в-в больше. Отношение пива к охлаждению не изменилось. Стойкость была ниже на 13%, редуцирующая способность оставалась без изменений, хмелевой аромат несколько слабее, хмелевой букет более нежный, пенообразование лучше. Отмечена необходимость постановки спец. опыта по изучению стойкости облученного пива. Общая оценка опытов применения ультразвука может считаться положительной лишь в случае получения благоприятных результатов от опытов по стойкости облученного пива. Л. Ш.

66954. **Изменение белкового состава солода в зависимости от условий солодоращения. К л о п п е р, К о р т е н х о р с т** (De invloed van de eiwitoplossing op de stikstofverdeling van de wort. K l o p p e r W. J., K o r t e n h o r s t A. T h.), Internat. tijdschr. brouw. en mout., 1954, **14**, № 7—8, 114—124 (флам.; рез. англ., франц., нем.)

Изучались различные солода, проращенные из одного ячменя при разных технологич. режимах. Определялось кол-во растворимого белка, в частности состав белков, переходящих в сусло. Солодоращение велось при различных т-рах, времени проращивания, градусе замочки и т-ре отсушки. Не найдена связь между увеличением растворения белков и уменьшением содержания высокомолекулярных белков; как правило, содержание их остается постоянным, а в некоторых случаях даже увеличивается. Исследование влияния состава растворимых белков и pH в заторе привели к таким же результатам. А. Ж.

66955. **Брожение затора. Изучение ассимиляции азота. К е р т и с, Л и в е р** (Wort fermentability: studies on assimilable nitrogen. C u r t i s N. S., L e v e r B r e n d a M.), J. Inst. Brw., 1955, **61**, № 5, 400—408 (англ.)

Уменьшение кол-ва экстракта, извлекаемого из солода, обусловлено снижением сбраживаемости затора, связанным с содержанием в солоде ассимилируемого N. Недостаток витаминов B не играет здесь роли. При внесении казеинового гидролизата или NH_4SO_4 значительно улучшалось размножение дрожжей и усиливались их бродильные свойства. Внесение отдельных аминокислот не влияло на сбраживаемость затора (лишь лейцин слегка улучшал, а триптофан ухудшал брожение). Следовательно, действие гидролизата обусловлено неаминокислотами. Не было найдено связи также и между конц-ией в заторе различных форм N и его сбраживаемостью. И. С.

66956. **Фильтрация сусла с помощью пресса для белкового отстоя. Б е р л е н е р** (Würzefiltration mit einer Trubfilterpresse. B ä r l e h n e r G e o r g), Brauwelt, 1954, **B**, № 99, 1461—1462 (нем.)

Предлагается использовать для фильтрации сусла пресс Прандля, употребляющийся для белкового отстоя. На сукно фильтра из дозатора предварительно наносится слой кизельгура в 1 *мм*, из расчета 80—100 *г* на 1 *гл* сусла, в зависимости от желаемой степени осветления (до прозрачности или до блеска). Автор предостерегает от излишнего освобождения сусла от коллоидов, считая, что это может отозваться на качестве

брожения и готового пива. Сусло пропускается через фильтр со слоем кизельгура после отстаивания и предварительного охлаждения на оросительном или пластинчатом холодильнике, затем через этот же фильтр-пресс, минуя холодильник, пропускается белковый отстой. Таким образом, фильтрация всей варки проходит в замкнутом процессе. Предварительная фильтрация сусла улучшает брожение, сокращает продолжительность его, улучшает образование завитков и деки. Дрожжи оседают без грязи и не теряют своей бродильной энергии. Дображивание в лагерном подвале укорачивается, фильтрация готового пива идет легко, стойкость пива повышается. Р. З.

66957. **Хлопьеобразование дрожжей при верховом брожении. Ганг** (Floculation et montee de la levure a la surface en fermentation haute. Gaeng F. E.), Petit J. brasseur, 1954, **62**, № 2491, 269—275 (франц.)

Описаны свойства дрожжей верхового брожения и условия нормального сбраживания пива в сопоставлении с условиями низового брожения. Н. Л.

66958. **Воздействие фтора на процесс сбраживания в пивоварении. Уэббер, Тейлор** (Effect of fluorine on fermentation. Webber H. F. P., Taylor L.), Brewers Digest, 1954, **29**, № 12, 59—61 (англ.)

В некоторых городах США водопроводная вода содержит добавленные к ней соединения фтора. Проведенные опыты показали, что фтор в кол-ве, употребляемом для обработки водопроводной воды (1 ч. на млн.), не влияет на активность дрожжей; и доза в десять раз бо́льшая не оказывает заметного влияния на состояние дрожжей. И. Б.

66959. **Опыты фильтрации горячего и холодного сусла. Нарцисс** (Erfahrungen mit der Heiß- und Kaltfiltration der Würze. Narziss L.), Brawelt, 1955, **B95**, № 45/46, 754—760 (нем.)

Рассматривается кол-во и состав горячего и холодного коагулята, а также факторы, влияющие на полноту коагуляции белков при кипячении и охлаждении сусла. Указывается, что аэрация горячего сусла повсеместно прекращается, так как это ухудшает вкус пива и повышает его цветность. При установке осадочного чана отмечено недостаточно полное отделение скоагулированного белка, что ухудшает вкус готового пива, придавая ему грубую горечь. Приведены результаты анализов пива, изготовленного при различных способах осветления и фильтрации сусла. Установлено, что фильтрация сусла через диатомит улучшает вкус напитка и позволяет значительно сократить сроки выдержки его в лагерных танках. Н. Л.

66960. **Поливинилпирролидон PVP — новое средство для осветления и стабилизации пива. Мак-Фарлан, Уай, Грант** (Polyvinyl pyrrolidon (PVP) a new agent for the fining and chillproofing of beer. McFarlane W. D., Wye E., Grant H. L.), Amer. Brewer, 1955, **88**, № 4, 57—58, 60 (англ.)

Поливинилпирролидон (**I**) — синтетич. водорастворимый нетоксич. полимер. Авторы перенесли на пиво опыт осаждения таннинов из р-ров дубильной к-ты при помощи **I** и получили хорошие результаты по осветлению и стабилизации пива. Установлена оптимальная доза — 3—6 *г* **I** на 1 *гл* пива. В осадке после применения **I** содержалось двое больше таннина, чем в осадке необработанного пива. Все свойства пива сохранялись без изменений, можно было лишь отметить некоторое смягчение вкуса за счет устранения грубого вкуса, связанного с дубильными в-вами. Приводится описание способа установления точной дозы **I**, что является крайне важным, так как при избытке осадителя выпадающий осадок снова делается растворимым. Несколько проб пива (по 100 *мл*) обрабатывают разными кол-вами **I** (0—12 *г/гл*). После размешивания обработанное пиво оставляют на ночь в холодильнике и устанавливают, при каком кол-ве осадителя получалась наилучшая флоккуляция. Пиво, обработанное такой дозой **I** и отфильтрованное при 0°, в дальнейшем не должно давать помутнений. Добавление **I** предпочтительно производить в момент перекачки пива из бродильни в лагерный подвал. Л. Ш.

66961. **Поливинилпирролидон — новое средство для осветления и стабилизации пива. Мак-Фарлан** (Polyvinyl purrolidone (PVP) a new agent for the fining and chillproofing of beer. McFarlane W. D.), Brewers Digest, 1954, **29**, № 10, 65—66 (англ.)

66962. **Поливинилпирролидон PVP — новое средство для осветления и стабилизации пива** (PVP, ein synthetisches Polymeres, als Mittel zur Erzielung sehr kältebeständiger Biere. **Н. В.**), Brauerei, 1955, **9**, № 58, 420 (нем.)

См. пред. реф.

66963. **Изменения в работе пивоваренной лаборатории в связи с введением методов анализа, рекомендуемых для европейских стран. Часть II, III. Шильд** (Welche Veränderungen bringt das Inkrafttreten der europäischen Analysenvorschriften im Brauereilaboratorium mit sich? II. III. Schild E.), Brauwelt, 1954, № 3, Ausg. B., 25—27; № 5, Ausg. B., 59—61 (нем.)

Рассмотрены изменения в методах определения азотистых в-в энергии и способности прорастания, по предсказанию выхода экстракта, по сортировке ячменя, по определению экстракта, растворимого азота и числа Кольбаха. Часть I см. РЖХим, 1955, 33458. А. З.

66964. **Потенциометрические определения в солодовом сусле. Райбле** (Potentiometrische Messungen an Malzwürze. Raible Karl), Brauwissenschaft, 1956, № 1, 8—14 (нем.; рез. англ.)

Описывается методика опытов по изучению ОВ-потенциала солодового экстракта и пивного сусла. Установлено, что при pH 4—7, rH сусла и пива достигает разнозначное предельное значение ~9, что указывает на наличие в обоих средах в-в одного порядка, обусловливающих восстановительный потенциал системы. Скорость достижения предельного rH зависит от т-ры и pH среды и возможных каталитич. р-ций. Рассматриваются причины возникновения предельного rH в исследованных средах. Г. О.

66965. **К оценке качества экстрактов из ячменя. Пирацкий, Фидлер** (Zur Voraussage des Gerstenextraktes. Piratzky W., Fiedler O.), Dtsch. Genußmitt.-Z., 1953, **5**, № 9, 233; № 10, 256—257 (нем.)

66966. **Задачи микросоложения. Шустер, Фукс** (Aufgaben der Kleinmälzung. Schuster Karl, Fuchs A.), Brauwelt, 1954, **B**, № 40, 564—565 (нем.)

Микросоложение служит не только для оценки различных сортов ячменя, но может применяться для техно-хим. контроля произ-ва. Путем сравнения результатов опытного соложения с производственными данными, можно выявить причины потерь экстракта и установить более рациональное течение процессов сушки, затирания солода. Простота оборудования токовой установки для микросоложения, по сравнению с пневматич., позволяет применить ее для опытов сравнительного соложения и контроля производства. Л. Г.

66967. **Определение цветности сусла и пива. Шуберт** (Farbbestimmung in Würze und Bier. Schubert Ernst), Brauwissenschaft, 1955, № 2, 22—27; № 3, 50—57 (нем.; рез. англ.)

Для объективного измерения цветности и мутности сусла и пива разработан новый колориметр, состоящий из двух фотоэлементов, источника света, нескольких призм для создания эффекта Тиндаля, одного зеркаль-

ного гальванометра, одной кюветы, нескольких светофильтров. Измерение цветности производится по нулевому методу. Уравновешивание фототоков осуществляется изменением расстояния фотоэлемента от источника света с помощью точного механизма, имеющего шкалу с делениями. Для измерения мутности изменяют путь световых лучей, направляя их через систему призм, создавая эффект Тиндаля. Калибровочная кривая для цветности строится по 0,1 н. р-ру J. До составления кривой мутности предложено определять ее до и после фильтрации через стеклянные фильтры Иенские G = 4 и G = 5. Л. Ш.

66968. **Исследование пива Швейцарской опытной станцией пивоваренной промышленности. Шмаль** (Bieruntersuchungen an der Versuchsstation Schweiz. Brauereien. Schmal A.), Schweiz. Brauer.-Rundschau, 1955, **66**, № 11, 212—213 (нем.)

Приводятся результаты анализа 786 проб пива (светлого и темного выдержанных местного произ-ва, тоже спец. сортов, крепкого пива и иностранных образцов). А. Е.

66969. **Краткий обзор новых методов определения гумулона и лупулона в хмеле. Мейльгор, Банг-Мольтке** (Eine kurze Übersicht über neuere Methoden zur Bestimmung der «Humulone» und Lupulone im Hopfen. Meilgaard M., Bang Moltke A.), Brauwissenschaft, 1955, № 7, 150—156 (нем.)

Приводится сравнение 6 методов определения «гумулона» и лупулона с методом противоточного распределения. Для определения «гумулона» (когумулон, гумулон и адгумулон) в свежем хмеле пригодны только методы Вёльмера, Говарт — Верзеле и Олдертона—Льюиса. Для старого хмеля эти 3 метода дают менее хорошие результаты, особенно метод Вёльмера. При определении лупулона метод Олдертона — Льюиса дает завышенные на 5% результаты, Говарт — Верзеле на 25%. Метод Вёльмера не может быть сравним, так как он определяет β-часть, состоящую кроме лупулона еще из ряда других в-в. Приводятся соображения по предсказанию интенсивности горечи и расчеты необходимого кол-ва хмеля для задачи в сусло с целью получения пива определенной горечи. Л. Ш.

66970. **Быстрый метод определения общего количества горьких веществ (изосоединений) в пиве. Ригби, Бетьюн** (Rapid methods for the determination of total hop bitter substances (isocompounds) in beer. Rigby F. L., Bethune J. L.), J. Inst. Brew., 1955, **61**, № 4, 325—332 (англ.)

Как теперь известно, α-смолистая фракция хмеля состоит в основном из трех компонентов: гумулона когумулона и адгумулона, которые при варке с суслом дают горькие изомеры: изогумулон, изокогумулон и изоадгумулон. Ранее рекомендованные методы анализа предусматривали раздельное определение этих в-в; в дальнейшем оказалось, что по вкусу они так мало различаются, что целесообразно их общее определение. Описываются два скоростных метода: первый состоит в экстракции этих в-в из окисленного пива определенным кол-вом 2.2.4-триметилпентана с последующим спектрофотометрич. определением конц-ии изо-соединений. Полученный результат, примерно, на 30% больше, чем данные по ранее предложенному методу, но они исправляются путем описанного расчета. Второй метод более точен и отличается от первого тем, что удаляются в-ва, обусловливающие указанную разницу. И. Б.

66971. **Методы быстрого определения горьких веществ в хмеле и пиве. Клоппер** (Einige Erfahrungen mit Methoden zur Schnellbestimmung der Bitterstoffe des Hopfens und des Bieres. Klopper W. J.), Brauwissenschaft, 1955, № 5, 101—104 (нем.; рез. англ., франц.); Brewers Digest, 1955, **30**, № 9, 63, 64, 66 (англ.)

Проверена модификация спектрофотометрич. метода Олдертона, Бейли, Льюиса и Ститта для определения содержания гумулонообразных в-в в хмеле, сокращающая определение до 30 мин. 5 *г* хмеля экстрагируют бензолом (150 *мл*) в аппарате «Турмикс» в течение 1 мин.; экстракт фильтруют через стеклянный фильтр, фильтрат переносят в мерную колбу на 250 *мл*. Хмель на фильтре промывают бензолом 6 раз (по 15 *мл*). Промывную жидкость прибавляют к фильтрату в мерной колбе, и содержимое ее доводят до метки чистым бензолом. После тщательного размешивания 1 *мл* бензольного экстракта переносят с помощью пипетки в мерную колбу на 100 *мл*, прибавляют 1 *мл* 0,2 н. р-ра NaOH и доводят метанолом до метки. Определяют экстинкцию р-ра в УФ-спектрофотометре при 275, 325 и 355 *мμ*. Содержание гумулонового комплекса в процентах равно: 0,5 (73,79 A_{325}—51,56 A_{355}—19,07 A_{275}), где A — экстинкция при соответствующих длинах волн. Сравнительные анализы 18 образцов хмеля по данному методу и методу Говарта и Верзеля не дали расхождений >10%. Спектрофотометрич. метод Банг-Мольтке и Мейльгарда был незначительно улучшен путем устранения образования эмульсии пива при встряхивании с изооктаном, за счет сокращения объема пива с 20 до 10 *мл*. Исследуемое пиво освобождают от углекислоты и доводят до 20°. В цилиндр для смешивания (100 *мл*) вносят пипеткой 10 *мл* пива и подкисляют 1 *мл* 3 н. HCl. Затем прибавляют 20 *мл* изооктана и встряхивают 5 мин. механич. путем. Содержимому цилиндра дают отстояться 5 мин. и после разделения слоев определяют экстинкцию изооктановой вытяжки при 275 *мμ* (E_{275}). Содержание горьких в-в в пиве (кол-во изогумулона в *мг/л*) равно 57,2 ε_{275}—5,9. Все определение продолжается 15 мин. Найдено хорошее соответствие между горечью пива, установленной путем дегустации, и содержанием изогумулона, определяемым путем анализа. Л. Ш.

66972. **Таблицы для определения содержания белка (на сухое вещество) в ячмене и солоде при навеске в 1,4 *г*. Кинингер** (Tabellen zur Bestimmung von wasserfreiem Eiweiß in Gerste und Malz bei einer Einwaage von 1,4 g. Substanz. Kieninger H.), Brauwelt, 1955, № 62, 1017—1019 (нем.)

Приведены выдержки из таблиц, с помощью которых можно, зная кол-во воды в ячмене (солоде) и *мл* 0,1 н. NaOH, пошедших на титрование (при определении N по Кьельдалю в навеске 1,4 *г*), найти без подсчетов содержание N и белка (на сухое в-во). Таблицы рассчитаны для ячменя с влажностью 12—18,9% и солода 2—6,5%. Л. Ш.

66973. **Применение древесного угля при определении содержания гумулонов в хмеле. Гоф** (Charcoal method for estimation of the content of humulones in hops. Gough W. H.), J. Inst. Brew., 1956, **62**, № 1, 9—15 (англ.)

Для удаления красящих в-в из эфирных экстрактов хмеля, мешающих определению гумулонов с помощью поляриметра, применено фильтрование через древесный уголь, которым абсорбируются только красящие в-ва, но не смолы. Предварительно уголь был обработан SO_2 для исключения адсорбции кислорода. После перевода гумулонов в пентаны их быстро определяют поляриметром. Обработка углем применима при определении β-фракции гумулонов, а также и других фракций. Метод дает хорошие результаты и со старым хмелем. Приводится подробное описание метода с чертежом лабор. установки. А. Е.

66974. **Определение углекислоты в пиве. Блом** (Bestimmung von Kohlensäure in Bier. Blom

XUM

Jakob), Brauwelt, 1955, B95, № 41/42, 645—646 (нем.; рез. англ., франц.)

Пробу пива из танка или бочки отбирают в бутылку емк. 250±10 *мл* с патентным затвором, в которую перед определением наливают 10 *мл* 50%-ного NaOH, не содержащего карбонатов. В случае бутылочной продукции, бутылку с пивом взвешивают и помещают в ледяную воду для охлаждения. После осторожного открытия бутылки в нее наливают 10 *мл* 50%-ного NaOH, бутылку снова закрывают, хорошо встряхивают и взвешивают. Вес пустой бутылки определяют после анализа. 10 *мл* щел. пива отмеривают или взвешивают в колбу и добавляют несколько капель пеногасителя. Колба для пива имеет насадку на шлифе, содержащую входную и отводную трубки и третью трубку с 5 *мл* воронкой и краном. 25 *мл* р-ра $Ba(OH)_2$ (19,0 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и 29 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 1 *л* воды) отмеривают в другую колбу и добавляют несколько капель фенолфталеина. Колба для барита имеет насадку на шлифе, содержащую входную и выходную трубки. Резиновой трубкой последовательно соединяют между собой колбы, а вторую трубку пивной колбы присоединяют к небольшому мембранному насосу. Через воронку в пивную колбу впускают 5 *мл* 1 н. HCl и присоединяют отводную трубку баритовой колбы к насосу. После 8—10 мин. работы насоса вся углекислота переходит в р-р барита. Насос останавливают, насадку баритовой колбы ополаскивают водой, не содержащей CO_2, обратно в колбу, и титруют 0,1 н. HCl остаток $Ba(OH)_2$. Расчет кол-ва углекислоты (в %) производят по ф-ле: $[100\ (d-e)\ 0{,}00220] : [c \cdot a/(a+b)]$, где a — вес пива в бутылке в *г*; b — кол-во добавленной щелочи в *г*; c — навеска, взятая для анализа в *г*; d — израсходованное кол-во в *мл* 0,1 н. HCl на 25 *мл* $Ba(OH)_2$; e — кол-во в *мл* 0,1 н. HCl, пошедшее на обратное титрование. 1 *мл* 0,1 н. HCl соответствует 0,00220 *г* CO_2. Л. Ш.

66975. Метод мембранных фильтров для быстрого определения микроорганизмов в пиве. Пробст (Membranfilter-Methode zur raschen Feststellung von Organismen im Bier. Probst Erich), Schweiz. Brauer.-Rundschau, 1955, 66, № 3, 35—37 (нем.)

Метод мембранных фильтров дает возможность быстро и надежно определять биологич. чистоту продукта. Он может быть использован в ряде отраслей пищевой пром-сти (для проверки воды, различных жидкостей, промывных вод и пр.). Фильтры изготовляются с размерами пор от 1000 до 5 *мμ*. Для пива употребляются фильтры с порами 250 *мμ*. А. Ж.

66976. Применение хлорированной воды в пивоваренном производстве. Линерт (Die Verwendung chlorierten Wassers in der Brauerei. Lienert H.), Schwez. Brauer.-Rundschau, 1954, 65, № 7, 107—109 (нем.)

Рассматривается теория дезинфицирующего действия хлорированной воды, методы контроля содержания хлора в воде и существующие способы хлорирования воды. В пивоваренном произ-ве хлорированная вода применяется также для дезинфекции коммуникаций и аппаратуры, в этом случае избыток хлора должен составлять 0,8—1 *мг/л*. Л. Г.

66977. О научно-исследовательской работе по виноделию. Диков, Цаков (Още върху проблема за научно-изследователската работа по винарство. Диков Л., Цаков Д.), Лозарство и винарство, 1955, 4, № 6, 378—381 (болг.)

Освещается состояние научно-исследовательской работы по виноделию в Болгарии. См. также РЖХим, 1956, 41682. Г. В.

66978. К теории созревания и старения вин. Родопуло А. К., Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 7, 31—35

Подробно рассматриваются окислительно-восстановительные процессы, происходящие при брожении виноградного сусла и при созревании и старении вина. Проведенными исследованиями автором установлено особое значение для старения вина восстановительных р-ций. Присутствие в вине восстанавливающих в-в, снижающих его ОВ-потенциал (диоксималеиновой к-ты, цистеина и др.), ускоряет процесс старения вина и содействует созданию гармонич. букета и вкуса выдержанного вина. Процесс старения вина, по-видимому, основан на переносе водорода из легко дегидрируемых в-в к букетистым веществам. Н. П.

66979. О технологии гымзового столового вина. Даскалов (Върху технологията на гъмзовите червени трапезни вина, Даскалов Л. Ив.), Лозарство и винарство, 1954, 3, № 2, 112—119 (болг.)

Описывается технология красного столового вина из сорта Гымза, принятая в Болгарии, начиная со сбора винограда и кончая выдержкой вина в бочках. Указаны условия переливки и проветривания вина, повторная задача разводки чистой культуры дрожжей для более полного сбраживания, снятие с дрожжей и т. д. И. С.

66980. Кинетика поглощения углекислого газа через поверхность вина. Мержаниан А. А., Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 6, 41—42

Исследовалось физ. состояние игристого вина в замкнутом сосуде. Найдены условия фазового равновесия герметизированной системы вино — CO_2. Выведены и экспериментально проверены общие ур-ния и составлены рабочие ф-лы для вычисления давления шампанского при разных т-рах и расчета CO_2, поглощаемой через неподвижную поверхность вина. Рассмотрены 3 случая: 1) давление CO_2 над вином и конц-ия ее в вине постоянны; 2) давление CO_2 над вином постоянно, а конц-ия ее в вине возрастает и 3) давление CO_2 над вином понижается, конц-ия в вине повышается. Метод расчета достаточно точен (до ±7%). Н. П.

66981. К пересмотру технологических инструкций по производству Советского шампанского. Итоги обсуждения. Агабальянц Г. Г., Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 6, 18—27

Приводится ряд соображений автора по предложениям отдельных участников дискуссии по пересмотру инструкции по произ-ву шампанского, в частности касающихся получения шампанских виноматериалов, их обработки, шампанизации вина и др. Н. П.

66982. Влияние аскорбиновой кислоты на ОВ-потенциал и качество шампанского. Вечер А. С., Лоза В. М., Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 4, 22—27

Аскорбиновая к-та, введенная в резервуарное шампанское, улучшает вкус и букет вина, значительно снижает его ОВ-потенциал и стабилизирует его на низком уровне. Почти такое же действие оказывает введение аскорбиновой к-ты при розливе шампанского. В производственных условиях удобно пользоваться синтетич. аскорбиновой кислотой. Н. П.

66983. Тепловая обработка винограда. Аршинар, Маришаль (Le chauffage des vendanges. Archinard Paul, Marichal Maurice), Progr. agric. et vitic., 1955, 144, № 40-41, 203—211 (франц.)

На основании опытов по термич. обработке винограда перед брожением рекомендуется производить нагревание паром винограда для искусств. перезревания при 50—55°; для лучшего выхода сусла рекомендуется нагревание целых гроздей при ~80° давленого винограда при 60—70°. Г. В.

66984. О реакции между ионами цинка и ферроцианидом калия в присутствии ионов закисного железа. Де-Франческо (Sulla reazione fra zinco-ione

e ferrocianuro potassico in presenza di ferro-ione. De Franceso Franco), Boll. lab. chim. provinc., 1954, 5, № 2—3, 56—58 (итал.)

В связи с применением для осветления вин $ZnSO_4 + K_4Fe(CN)_6$ в стехиометрич соотношении, образующих двойной ферроцианид K + Zn, полярографич. методом проверена полнота осаждения Zn^{2+} при применении продажного осветителя «Rapid» в р-рах, содержащих Fe^{2+} или Fe^{2+} + винная к-та (5%). В присутствии Fe^{2+} осаждение Zn^{2+} происходит неполностью, неполнота осаждения возрастает с увеличением конц-ии Fe^{2+}, но не зависит от содержания к-ты в р-ре. Неполнота осаждения в присутствии Fe^{2+} зависит от преимущественного образования $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. В. Щ.

66985. **Радиоактивные вещества для контроля виноделия.** Скорбилин С. Ф., Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 7, 57

Предлагается способ применения радиоактивных в-в для контроля и регулирования технологич. процессов в виноделии. Плотность игристого вина при шампанизации в непрерывном потоке можно измерить облучением протекающего по трубке вина γ-лучами (источником γ-лучей может быть кобальт с ат. в. 60 и другие радиоактивные в-ва). Непоглощенные вином γ-лучи регистрируются счетчиком. Степенью поглощения определяется плотность вина. Для измерения уровня жидкости в закрытом резервуаре радиоактивное в-во помещается на поплавке на поверхности жидкости и его излучения регистрируются счетчиком снаружи. Соответствующим подбором радиоактивных в-в можно избежать сообщения вину радиоактивных свойств. Н. П.

66986. **Определение ассимилируемого дрожжами азота в суслах и винах.** Тарантола (La determinazione dell 'azoto assimilabile dai lieviti nei mosti e nei vini. Tarantola Clemente), Riv. viticolt e enol., 1955, 8, № 8, 259—265 (итал.); Bull. Office internat. vin., 1955, 28, № 295, 201—208 (франц.)

Биологический метод Нильсена по определению ассимилируемого дрожжами азота в пивном сусле и пиве заключается в доведении содержания общего азота до минимума разведением сусла или пива водой с прибавлением сахара и необходимых для питания дрожжей минер. солей. Если содержание азота в процессе брожения перестает изменяться, то весь ассимилируемый азот может считаться исчерпанным. Для определения ассимилируемого дрожжами азота в виноградных суслах и винах автор применяет модификацию метода Нильсена. При этом виноградное сусло разбавляется 10%-ным р-ром сахарозы в отношении 1 : 3, вино в отношении 1 : 2. Из вина предварительно удаляется спирт кипячением при 45° при разрежении. Содержание ассимилируемого дрожжами азота в итальянских винах разного происхождения с применением культуры *Saccharomyces ellipsoideus* найдено 48—70% от кол-ва общего азота. Н. П.

66987. **Определение общей кислотности вина.** Жольм (La mesure de l'acidité totale des vins. Jaulmes P.), Ann. falsific. et fraudes, 1955, 48, № 556, 157—163 (франц.)

По определению подкомиссии Международной Службы вина под общей кислотностью вина понимается сумма всех титруемых щелочью к-т при pH 7. В эту сумму не должны входить углекислота и сернистая к-та. Затруднения встречаются в выборе индикатора. Очень чувствительный индикатор при pH 7 — бромтимоловый синий Предлагается пользоваться также окрашенным эталоном — водн. р-ром сульфата меди, хлористого кобальта и двухромовокислого калия, смешиваемых в определенной пропорции, устанавливаемой каждый раз заново, в зависимости от цвета вина при pH 7. Описывается техника определения. Для удаления CO_2 вино перед определением взбалтывают на холоду при разрежении. Поправка на содержание сернистой к-ты делается при определении летучих кислот. Н. П.

66988. **Определение спирта и летучих кислот в производственных лабораториях.** Таннер (Die Bestimmung von Alkohol und flüchtiger Säure im forschrittlich eingerichteten Betriebslaboratorium. Tanner H.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1956, 65, № 7, 159—162 (нем.)

Описывается прибор для одновременного определения содержания спирта или летучих к-т в 4 пробах. Прибор состоит из 4 комплектов перегонных колб, двух типов насадок, холодильников и приемников, смонтированных на шлифах и установленных с помощью штативов на одной подставке. Для определения летучих к-т пользуются насадкой, позволяющей вести отгон с водяным паром. Приводятся фотоснимки прибора. Г. О.

66989. **Исследования по содержанию метанола в винах.** Амьель, Норц, Пюизе (Contribution à l'étude de la teneur des vins en méthanol. Amiel Jean, Nortz Maurice, Puisais Jacques), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 12, 1646—1647 (франц.)

Анализами вин из французских сортов винограда и их гибридов установлено, что в красных винах содержится метанола 124—419 *мг%*, а в белых винах — 35—99 *мг%* этанола. Вина из гибридных растений, особенно красные, содержат повышенное кол-во метанола. Г. О.

66990. **Химические показатели для распознавания вина «Сетюбальский Мускат».** Коррея (Le vin de liqueur «Muscat de Setubal» et son identification analytique. Notes pour son étude. Correia E. Margarido), Bull. Office internat. vigne et vin, 383—395 (франц.)

Приводится состав 16 образцов вина урожая 1926—1945 гг. и показатели по относительному содержанию: отдельных к-т к сумме нелетучих к-т; анионов SO_4 и Cl к растворимой золе; катионов K и Na к растворимой щелочности; катионов Ca и Mg к нерастворимой щелочности; общей щелочности к общей золе; растворимой щелочности к растворимой золе; нерастворимой щелочности к нерастворимой золе, а также показатели по альдегидам, общим, летучим и нелетучим эфирам. Приведенные показатели призваны облегчить распознавание происхождения, сорта и качества вина. Г. О.

66991. **К определению красящих веществ в красных сортах винограда и красных столовых винах.** Вильямс В. В., Бегунова Р. Д., Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 7, 38—40

Исследовались причины уменьшения растворимости в воде красного пигмента винограда энидин-хлорида при его перекристаллизации. Найдено, что при перекристаллизации энидин-хлорид частично полимеризуется и образуется смесь его с димером, не растворимым в воде. Окраска р-ра энидина примерно в 20 раз интенсивнее окраски р-ра его димера при одинаковой конц-ии. Даже незначительная примесь димера приводит к завышенным экстинкциям и, следовательно, к заниженным конц-иям красящих в-в в вине. Уточнена номограмма для определения содержания красящих в-в в красном столовом вине или сусле. Н. П.

66992. **Летучая кислотность сусла.** Кантарелли (L'acidità volatile dei mosti. Cantarelli Corrado), Riv. viticolt. e enol., 1954, 7, № 4, 121—129 (итал.)

При исследовании 53 образцов виноградного сусла определено наличие значительных кол-в летучих к-т. Хроматографич. исследование показало почти во всех случаях присутствие HCOOH, являющейся наиболее характерной для виноградного сусла летучей к-той. Б. А.

66993. **Определение меди и железа в коньячной продукции. Духовный А. И.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 6, 28—29

Описывается метод, принятый в лаборатории Одесского коньячного з-да. Остаток от перегонки коньячного спирта или коньяка озоляется и подвергается сухому сжиганию в муфельной печи при темнокрасном калении. Полученная зола растворяется в азотной к-те. Содержание меди в ней определяется по методу, приведенному в руководстве Флорова-Багреева и Агабальянца («Химия и методы исследования продуктов переработки винограда», Пищепромиздат, 1933) при помощи железистосинеродистого калия с последующим колориметрированием. Эталон — р-р сернокислой меди. Железо определяют по ГОСТ 4011-48 при помощи сульфосалициловой к-ты колориметрически. Описывается техника определений и расчеты. Н. П.

66994. **Улучшить условия хранения чистых культур дрожжей в лаборатории. Моснашвили Г. И.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 6, 9—11

Предложен новый метод хранения чистых культур дрожжей в лаборатории, обеспечивающий их стабильность. Дрожжевые культуры для каждого типа вина должны храниться в соответствующем виноградном сусле и пересеваться через каждые полтора-два месяца хранения. Т-ра хранения культур должна устанавливаться в зависимости от их холодостойкости или термофильности. Дрожжевые культуры, сохранявшиеся по предложенному методу, оказались сильнее тех же культур, хранившихся по старому методу. Н. П.

66995. **Растительная камедь для стабилизации вин. Барабанщиков С. М., Бурмистров М. В., Павлов-Гришин С. И.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 6, 45—46

Изучались разные способы стабилизации бутылочных вин. Наиболее простым и эффективным является введение в фильтруемое перед розливом вино камеди косточковых плодов, обладающим высоким защитным действием. Предлагается измельченную в порошок сухую камедь перемешивать с сухой фильтровальной массой для зарядки фильтра. Вино при фильтрации обогащается защитным коллоидом и приобретает стойкость против помутнений. Способ рекомендуется для промышленного применения. Н. П.

66996. **О качественной оценке желатины. Таннер** (Über die Qualitätsbeurteilung von Gelatinen. Tanner H.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1956, **65**, № 5, 112—114 (нем.)

Обсуждаются выводы по ранее проведенным исследованиям (см. также РЖХим, 1956, 56607). Г. О.

66997. **Содержание спирта и виннокаменной кислоты в отходах виноделия. Левина М. В.** (Концынутул спиртулуй ши ачидулуй тартрик ын рэмэшициле винэритулуй. Левина М. В.), Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовеи, 1955, № 1, 40—42 (русс., молд.)

Изучались выход сусла и выжимок из некоторых сортов винограда Молдавии, а также содержание в выжимках и дрожжах спирта и виннокаменной к-ты (ВКК). Установлено, что выход сусла из 1 *т* винограда составляет в среднем 73,19 *дкл*, выжимок и гребней 17,74%. Содержание спирта в выжимках колеблется в зависимости от сорта винограда и в среднем составляет 73,3 *л*/ /1 *т* выжимок. Кол-во ВКК в красных сортах винограда составляет 1,12, в белых 0,53%; содержание ее в выжимках колеблется в пределах 0,63—0,71%. В дрожжах в среднем содержится 9,6° спирта и 1,87% ВКК. В. Г.

66998. **Поведение летучих кислот при перегонке виноматериалов. Фалькович Ю. Е.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 7, 45—49

С целью регулирования кол-ва летучих к-т в коньячном спирте исследовалось поведение этих к-т при перегонке виноматериалов и искусств. смесей. Найдено, что коэфф. испарения уксусной к-ты не зависит от ее конц-ии ни в бинарной (вода-уксусная к-та), ни в тройной смеси (вода-спирт-уксусная к-та), но он тем меньше, чем больше спирта в перегоняемой жидкости и чем выше укрепляющее действие аппарата. При установлении коэфф. испарения уксусной к-ты необходимо вводить поправку на содержание свободной сернистой к-ты. Последняя почти целиком переходит в коньячный спирт, поэтому следует избегать сульфитирования сусел, предназначенных для получения коньячных виноматериалов. Н. П.

66999. **Устранить потери сусла. Кожокарь И. Л.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 2, 54

Предлагается устанавливать крышки карманов эграпомпы с уклоном к корпусу последней, что обеспечивает стекание сусла с крышек обратно в гребнеотделитель. Г. О.

67000. **Питатель-суслоотделитель для прессов непрерывного действия. Мгалоблишвили А. И., Рухадзе Р. Л.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 5, 54—56

В целях увеличения соковыделения мезги в бункере пресса и регулирования подачи мезги в бункер предложен питатель-сокоотделитель новой конструкции, который устанавливается над щелью для загрузки пресса непрерывного действия. В чугунном корпусе наглухо закреплены два барабана, разделенные диафрагмами. Верхние части перфорированы. Сусло-самотек отводится через полые оси барабанов в отстойник. Вокруг барабанов вращаются лопасти с резиновыми очистителями. Подвешенный над барабанами конус с перфорированной поверхностью также отводит сусло. Перфорированные стенки бункера и корпуса, лопасти и другие части, соприкасающиеся с мезгой, делаются из нержавеющей стали, чугунные части покрыты бакелитовым лаком. Н. П.

67001. **Подготовка фильтра и разливочных машин к розливу шампанского. Пазырев П. Я.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 5, 57—58

В целях уменьшения потерь в произ-ве предлагается новый способ подготовки заводского оборудования к розливу шампанского. Собранный фильтр, а затем подключенные ворсоуловитель и разливочные машины промывают током водопроводной воды под давл. 2 *атм*, затем через отключенный фильтр пропускают 40 *дкл* охлажденных виноматериалов, а после нового подключения машин и создания в системе углекислотного противодействия пропускают шампанское. Первые 3 круга бутылок с шампанским передают в отходы. В 4-м круге шампанское получается уже достаточно осветленное. Н. П.

67002. **Значение древесины дубовой клепки в процессе мадеризации вина. Казумов Н. Б.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 7, 56—57

Изучалось влияние качества дубовой клепки на процесс формирования мадеры. Установлено большое участие таннидов дубовой клепки, в том числе полифенолов и лигнина. В соприкасающемся с вином слое клепки содержится в 6 раз меньше дубильных в-в, чем в наружных слоях. В смачиваемом вином слое клепки в процессе мадеризации происходят окислительные превращения части таннидов с постепенным переходом в вино накопленных перекисных продуктов; другая часть таннидов переходит в вино без хим. превращений в порах клепки и придает вину грубый вкус. Мадеризацию вина лучше вести в старых бочках, особенно в бочках, уже применявшихся при мадеризации; при этом в вине скорее образуются новые окислительные продукты и оно приобретает характерный мадерный тон. Н. П.

ХИМ

67003. Органические кислоты плодово-ягодных соков и вин. Кораблев А. И., Худякова Н. Д., Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 6, 14—17

В целях изыскания средств борьбы с разрушением к-т, неблагоприятно отражающемся на качестве плодово-ягодных вин, проводилось систематич. исследование состава органич. к-т плодово-ягодных соков и приготовленных из них вин. Результаты произведенных анализов сведены в таблицы. Найдено, что в процессе брожения образуются летучие, а также молочная и янтарная к-ты, а винная, лимонная и яблочная к-ты в большей или меньшей степени разрушаются. Схема Омейса — Мюллера-Тургау не объясняет с одинаковой точностью процессов кислотопонижения для всех плодово-ягодных вин. Возможно, что винная к-та в процессе брожения не разрушается, а образует малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Н. П.

67004. Мукоровая инфекция сидра. Донат (Mucorinfektion im Süßmost. Donath E.), Lebensmittelindustrie, 1955, 2, № 6, 136—137 (нем.)

Мукоровой инфекцией называют заражение сидра любым из встречающихся в соках видом плесневых грибов. Занесенная на произ-ве инфекция является стойкой и борьба с нею очень затруднительна ввиду большой термостабильности спор: плесневые грибы рода *Paecilomyces* выдерживают нагревание до 82°, а в отдельных случаях до 85° в течение 30 мин. Основной задачей являются профилактич. мероприятия: чистота помещений и аппаратуры, применение чистой фильтр-массы, рациональное расположение хранилищ сырья, тщательный просмотр, браковка и обрезка фруктов. Предлагается схема очистительного устройства для обеспложивания воздуха, поступающего в цех розлива. Хорошими методами защиты от мукоровой инфекции являются: предварительная замочка бутылок на 24 часа, горячий розлив и розлив сидра с удалением воздуха из бутылок. А. Ж.

67005 П. Способ получения прессованных дрожжей (Menetelmä painohiivan valmistamiseksi sekä raaka-aine menetelmän suorittamiseksi) [Aktieselskabet Dansk Gaerings-Industri]. Фин. пат. 27316, 1.11.54

Прессованные дрожжи получают методами, принятыми в заводском произ-ве. В сырьё, содержащее углеводы и обычно применяемое в дрожжевом произ-ве, добавляют небольшое кол-во *цис*-формы в-в с общей ф-лой (X) $C-NH-CH(CH_3)-CH(CH_2)_5R-NH$ (C и NH замкнуты в цикл), где X—O, S или NH, а R — карбоксильная группа или группа, которую можно превратить в карбоксильную, напр. $-COR_1$, где R_1—Cl или NH_2, или группа сложного эфира, или нитрильная группа. М. Т.

67006 П. Процесс подготовки силиката алюминия типа монтмориллонита для обработки пива или сусла (Process for the treatment of aluminiumsilicates of the kind of montmorillonite for the treatment of beer or wort) [Deglutan (Beer Products) Ltd]. Англ. пат. 688815, 11.03.53

При приготовлении абсорбента для удаления из пива и сусла белковых в-в силикат алюминия типа монтмориллонита обрабатывают для удаления мышьяка р-ром HCl конц-ией $\geqslant$5% или лучше 10—15%, затем промывают р-ром нейтр. соли щел. металла (напр., NaCl), конц-ия которого исключает набухание. При обработке Ca-бентонита или другого ненабухающего материала такой р-р одновременно удаляет к-ту и замещает Ca щел. металлом. Можно добавить небольшое кол-во щелочи или аммиака к моющему средству для ускорения нейтрализации. И. Б.

67007 П. Усовершенствование способов стабилизации вина (Perfectionnements aux procédés de stabilisation des liqueurs fermentées, notamment du vin.) [W. & A. Gilbey Ltd]. Франц. пат. 1077573, 9.11.54 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 112 (франц.)]

Для предохранения от появления мути при охлаждении вина обрабатывают ионообменником на базе сульфированного полистирола или дивинилбензола. Сульфитацию вина производят до, в ходе или после обработки ионообменником. Г. О.

См. также: Дрожжи 19574Бх. Пиво 19037Бх, 19614Бх. Защита от коррозии в пивоварении 67273, 67292. Алкоголиметрия 65446. Спирт 66762. Вино 18790Бх, 19064Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

67008. Из химии пищевых средств.— (Aus der Lebensmittelchemie.—), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 6, 121—125 (нем.)

В связи с пятидесятилетием Швейцарского закона о пищевых продуктах помещен историч. очерк Шейера о развитии пищевой химии. Сообщается о решении с.-х. европейского союза (CEA) о подготовке издания книги о пищевых продуктах, в которой будут координированы различные законодательные нормы, определения и методы исследования пищевых продуктов. Кроме этого, дано 12 рефератов. А. Е.

67009. Стерилизация пищевых продуктов облучением. Рёйтер (The sterilization of foods by irradiation. Reuter F. H.), Refrig. J., 1956, 9, № 7, 33, 35—36 (англ.)

Краткий обзор вопросов облучения пищевых продуктов для их стерилизации (источники излучения, преимущества холодной стерилизации, изменения продуктов после облучения). А. Е.

67010. Теоретические соображения к процессу обработки пищевых продуктов γ-излучением. I. Цилиндрические поглотители-материалы для облучения, расположенные внутри цилиндрического источника. Чарм, Голдблит, Проктор (Theoretical considerations in food processing by gamma radiations. I. Cylindrical absorbers within a cylindrical source. Charm Stanley E., Goldblith Samuel A., Proctor Bernard E.), Food Technol., 1954, 8, № 10, 473—477 (англ.)

Дается метод расчета миним. кол-ва времени, требуемого для облучения γ-лучами затаренных пищевых продуктов. Критерием расчета как этих, так и тепловых процессов, независимо от способа обработки, служит степень уничтожения микроорганизмов. Приведены расчеты размеров материалов для обработки, расположенных только внутри источника излучения. Г. П.

67011. Ядерная энергия как средство консервирования пищевых и некоторых других продуктов. Станкович (Nuklearna energija kao sredstvo za konzervisanje zivotnih namirnica i nekih drugih proizvoda. Stanković Dušan), Tehnika, 1956, 11, № 3, 437—442 (серб.; рез. англ.)

Обзор работ по применению ионизирующего излучения для консервирования пищевых и других продуктов. Библ. 11 назв. А. Е.

67012. Консервирование пищевых продуктов ионизирующим излучением. Голдблит (Preservation of foods by ionizing radiations. Goldblith Samuel A.), J. Amer. Diet. Assoc., 1955, 31, № 3, 243—249 (англ.)

Изложены теории «удара» и свободных радикалов, разъясняющие бактерицидное действие ионизирующего излучения. Дано сравнение различных видов излучению. Приведены данные об устойчивости к излучения четырех видов бактерий. Непрямое действие излучения на в-во в р-ре рассмотрено с точки зрения эффек-

та растворения, влияния т-ры и действия защитных в-в. Чем менее конц-ия в-ва в р-ре, тем больше оно разрушается при облучении. Значение D_0/C константно для данного соединения. [D_0— доза инактивации (или разрушения 63% молекул), С— данная конц-ия]. Приведены величины D_0/C для аминокислот и витаминов в водн. р-рах. Свободные радикалы, образуемые водой под действием ионизирующего излучения, более подвижны и реактивоспособны в жидкой среде, чем в твердом теле при замораживании. В р-рах нескольких в-в некоторые из них играют защитную роль в отношении других, являясь акцепторами свободных радикалов. Напр., ниацин защищает от разрушения при облучении аскорбиновую к-ту; гистидин сохраняется от разрушения α-изоаскорбатом натрия. Отмечаются «остаточные» явления после облучения продуктов: изменения их цвета, вкуса и запаха. Указаны три способа предупреждения этих изменений: облучение в замороженном состоянии или в атмосфере инертных газов, или добавление акцепторов свободных радикалов. Кратко сообщается об опытах по стерилизации пищевых продуктов, «пастеризации» мяса, применении излучений для борьбы с насекомыми, вредителями зерна. А. Е.

67013. Опыты радиационной стерилизации пищевых продуктов. Пратт, Эклунд (Recent experiments in radiation sterilization of foods. Pratt G. B., Eklund O. F.), Quick Frozen Foods, 1954, **16**, № 10, 50, 51, 138—139 (англ.)

Исследовалась устойчивость спор *Bacillus stearothermophilus* (F. S. 1518) и *Clostridium sporogenes* (P. A. 3679) к облучению γ-лучами в зависимости от величины дозы, кол-ва спор в суспензии, среды, pH, наличия воздуха и аскорбата натрия. Установлено, что процент выживших после облучения спор примерно одинаков для суспензий различной конц-ии, поэтому дозы γ-лучей должны увеличиваться с увеличением бактериальной обсемененности продуктов. В воде споры менее устойчивы, чем в бульоне. pH среды и наличие аскорбата натрия не оказали существенного влияния на устойчивость спор к облучению. В присутствии воздуха действие γ-лучей на споры более эффективно. Опыты облучения различных образцов мяса в банках γ-лучами (Co^{60}, 10 *ккюри*) в дозе $2 \cdot 10^6$ ф. э. р. с последующим его хранением при 4,4; 21,1 и 36,6° до 5 месяцев установили появление неприятного запаха, не исчезающего после пастеризации (вслед за облучением), при облучении мяса в замороженном виде или с добавлением аскорбиновой кислоты. А. Е.

67014. Излучение расщепляемых материалов в консервировании пищевых продуктов. Браунелл (Radiation from fission materials for food preservation. Brownell L. E.), Atomics, 1954, **5**, № 2, 37—41, 45 (англ.)

Сообщается о работах Мичиганского ун-та по изучению действия γ-облучения на микроорганизмы и продукты. Дано подробное описание со схематич. чертежами двух источников γ-облучения (на 1 и 10 *ккюри* с Co^{60}). Из испытанных микроорганизмов наиболее устойчивыми оказались *B. subtilis* и *Cl. botulinum* (полное уничтожение при дозе 2,0—2,5 миллионов ф. э. р. (в воздухе, т. е. 83.8 *эрг/г* воздуха). Меньшие дозы потребовались для уничтожения бесспоровых, напр., в шесть раз меньше для *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris* и *Lactobacillus arabinosus*. Доза в 2,04 миллиона ф. э. р. убивает всю микрофлору сырого и пастеризованного молока. Кормление подопытных животных облученным молоком не повлияло на их здоровье, рост и пр. Приведены соображения о дальнейших испытаниях с кормлением. Облучение свежих овощей (горошка, шпината, спаржи, брокколи и моркови) не вызвало каких-либо заметных изменений, за исключением некоторой потери цвета горошка и моркови и их размягчения. При облучении мяса отмечено появление постороннего запаха и привкуса, исчезающих после варки. Установлено, что наличие нитритов и нитратов натрия в кол-ве 0,0001% предупреждает это явление. Обеззараживание свинины от трихинелл при дозах < 20000 ф. э. р. дало положительные результаты без изменения качества мяса. А. Е.

67015. Стерилизация пищевых продуктов катодными лучами. Сикорский (Sterylizacja zywnosci promieniami katodwymi. Sikorski Z.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 1, 7—9 (польск.)

Изучалось действие катодных лучей на бактерии, витамины, аминокислоты, ферменты и вкусовые качества пищевых продуктов. Подтверждена возможность стерилизации пищевых продуктов методом облучения потоком электронов, обладающих большими скоростями. Разобраны преимущества электронной стерилизации по сравнению с другими существующими методами: быстрота стерилизации, экономия в затрате рабочей силы, возможность точного контроля и регулирования технологич. процесса, получение продукта стандартного качества. Л. Ш.

67016. Оценка безвредности радиационной стерилизации пищевых продуктов. Леман, Лог (Evaluating the safety of radiation-sterilized foods. Lehman A. J., Laug E. P.), Nucleonics, 1954, **12**, № 1, 52—54 (англ.)

Предлагается программа исследований продуктов после радиационной стерилизации на их безвредность различными способами, включая опыты с животными, хим. и физ. методы. Н. Ч.

67017. Определение радиоактивных веществ в пищевых продуктах. Эдди (Détection des substances radio-actives dans les aliments. Eddy C. E.), Bull. Office internat. epizooties, 1955, **44**, mai, 355—364 (франц.; рез. англ.)

Для предотвращения присутствия в пищевых продуктах радиоактивных в-в в дозах, превышающих максимально допустимые для человека нормы, установленные Международной комиссией, рассматривается необходимость организации соответствующего контроля содержания как природных, так и возникающих при искусственно вызванном ядерном распаде, радиоактивных в-в в воде, почве, растениях, животных и в пищевых продуктах. Г. Н.

67018. Применение электронного излучения для уничтожения насекомых. Бейкер, Табоада, Уайант (Electron gun aimed at insects. Baker Vernon H., Taboada Oscar, Wiant Dennis E.), Food Engng, 1954, **26**, № 4, 64—66 (англ.)

Ускоренные электроны могут быть использованы для уничтожения насекомых, их личинок или яиц в различных продуктах, хранящихся в больших объемах (зерно, мука и т. п.). Установлено, что дозы в 10 000 ф.э.р. убивают зародышей в яйцах, а при облучении насекомых прекращают способность их размножения. Для уничтожения насекомых требуются дозы 100 000 ф.е.р. При облучении зерна семенные качества его ухудшаются тем больше, чем выше дозы. Хлебопекарные свойства изменяются мало. В качестве источника катодных лучей для эксперим. работ, проведенных в Мичиганском колледже, был использован электростатич. ускоритель типа Ван-де-Граафа с напряжением ускорения до 2000 *кв*. Н. Ч.

67019. Исследование влияния сильных высокочастотных полей на микроорганизмы в водных растворах. Браун, Моррисон (An exploration of the effects of strong radio-frequency fields on micro-organisms in aqueous solutions. Brown George H., Morrison Wendell C.), Food Technol., 1954, **8**, № 8, 361—366 (англ.)

XUM

Исследован широкий ряд частот на образцах с различной проводимостью, описаны методы определения напряженности электрич. поля, сопротивления и т-ры с помощью куметра и термопары. Приведены результаты серии экспериментов по высокочастотному нагреву культуры бактерий *E. coli* на агаре. Г. П.

67020. Процессы созревания, обусловленные ферментами. Шормюллер (Fermentativ bedingte Reifungsvorgänge. Schormüller J.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, **50**, № 1, 24—26 (нем.)

Отмечено значение ферментативных процессов в получении, переработке и приготовлении пищевых продуктов, в частности при созревании мяса, рыбы, сыра, муки, кофе, какао, плодов и табака. Подробно рассмотрено биохим. подвижное равновесие в процессах созревания продуктов и влияние посторонних в-в, добавляемых к ним (минер. солей, пенициллина и других антибиотиков). А. Е.

67021. Внедрение автоматизации в пищевой промышленности. Гашковец, Яновский (Zavádění automatisace v potravinářském průmyslu. Haškovec Josef, Janovský Miloslav), Průmysl. potravin, 1955, **6**, № 9, 422—426 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Описано современное состояние автоматизации процессов в пищевой пром-сти Чехословакии. Отмечено недостаточное обеспечение з-дов контрольно-измерительными и регулирующими приборами. Составлен перечень процессов (операций), подлежащих автоматизации, и необходимые приборы с указанием з-дов — изготовителей. В качестве примера приводится схема автоматич. регулирования кислотности и т-ры ванны для созревания сметаны. Е. Ш.

67022. Использование ионообменных смол в пищевой промышленности.— (Folosirea în industria alimentară a rășinilor schimbătoare de ioni.—), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 2, 20—21 (рум.)

Указано применение ионообменных смол в разных отраслях пром-сти: очистке воды для котлов, произ-вах глюкозы из крахмала, лактозы, ликеров, некоторых фруктовых соков, органич. к-т из фруктовых отходов, пектина, а также в некоторых лабор. анализах пищевой пром-сти, для регенерации дорогих реактивов (Ag, Pt). Применение их позволило получить после упаривания в вакууме продукт, содержащий 95% глицерина. А. М.

67023. Теория и применение непрерывного способа фильтрования под давлением экстрактов из ирландского мха. Далстром, Хок, Осри, Синглтон (Theory and application of continuous pressure filtration to the extraction of irish moss. Dahlstrom D. A., Hock Walter, Osri Stanley M., Singleton Andrew), Food Technol., 1955, **9**, № 6, 303—308 (англ.)

Дана схема и описание установки для фильтрования под давлением экстрактов, полученных из ирландского мха, отличающихся большой вязкостью. Приведены кривые скорости фильтрования при различных условиях т-ры, давления, с применением и без применения в-в, облегчающих фильтрование. Т. С.

67024. Новая простая техника прямого определения равновесной относительной влажности продуктов. Моссел, Кёйк (A new and simple technique for the direct determination of the equilibrium relative humidity of foods. Mossel D. A. A., Kuijk H. J. L. van), Food Res., 1955, **20**, № 5, 415—423 (англ.)

Проведены измерения равновесной относительной влажности *h* (отношение давления водяных паров продукта к давлению водяного пара чистой воды при одной и той же т-ре) при помощи камеры с LiCl для определения точки росы воздуха. Дано подробное описание и фотографии прибора. Полученные величины для сосисок, вишневого джема, апельсинного мармелада, пшеницы, шоколадных конфет, пшеничной муки и др. продуктов, близко сходятся с величинами при определении *h* классич. методом. Подробно рассмотрен вопрос о подавлении роста различных микроорганизмов в зависимости от конц-ии NaCl в среде и ее *h*; данные суммированы в таблице. А. Е.

67025. Дитиоловый метод определения олова в пищевых продуктах. Бернштейн, Гилевская (O metodzie ditiolowej oznaczania cyny w zywnosci. Bernstein Irena, Gilewska Czesława), Roczn. Panstw. zakł. hig., 1955, **6**, № 3, 243—259 (польск.; рез. русс., англ.)

Дитиоловый метод, основанный на свойстве дитиола (1-метил-3,4-димеркаптобензол) образовывать с оловом в кислой среде красное соединение, был испробован для определения олова в консервах и в зубной пасте. Приводится ряд предложений по улучшению метода в данных условиях. Отмечено мешающее определению влияние фосфатов. Наименьшее кол-во олова, определяемое этим методом, 2—5 γ, наибольшее 50 γ. Л. Ш.

67026. Отфильтровывание клетчатки. Талер (Das Filtrieren der Rohfaser. Thaler H.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, **46**, № 3, 251—254 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны затруднения, которые возникают при разделении, общеизвестными методами, клетчатки от жидкой фазы в процессе исследования главным образом пищевых продуктов. Подробно изложена методика изоляции клетчатки, предложенная Финкке и Талером, хорошо оправдавшая себя на практике. Согласно методике, на пористое дно стеклянного тигля Шотта и Майнца Ng12 намывается слой репульпированной в воде беззольной фильтровальной бумаги № 589² или бумажной таблетки № 292 фирмы Schleicher и Schüll. После промывки намытого бумажного слоя горячей водой, спиртом, ацетоном и эфиром тигль высушивается при 115° и охлаждается в эксикаторе. Исследуемая пульпа, содержащая клетчатку и полученная по методу Шаррера и Кюршнера или по методу Беллуччи, охлаждается до 50—60° и фильтруется под слабым вакуумом, через намытый слой предварительно взвешенного тигля. Для ускорения фильтрации иногда практикуется взрыхление верхнего слоя намытой бумажной массы. Осадок обезжиривается промывкой р-рителями, высушивается, охлаждается и взвешивается вместе с тиглем и намывным фильтрующим слоем. Для определения зольности осадок, вместе с намывным бумажным слоем, пинцетом переносится в фарфоровую, кварцевую или платиновую чашку для сжигания. Н. Г.

67027. Неферментативное потемнение пищевых продуктов. Сообщение 2, Гёрнхардт (Die nichtenzymatische Bräunung von Lebensmitteln II. Görnhardt L.), Fette, Seifen, Anstrichmittel., 1955, **57**, № 6, 439—433 (нем.)

На основании подробного обзора работ, выясняющих механизм р-ции потемнения продуктов, рассмотрены три способа предупреждения их потемнения: 1) создание неблагоприятных условий для р-ции (содержание воды и т-ра хранения), 2) удаление одного из в-в, участвующих в р-ции (напр., глюкозы в картофеле хранением его перед сушкой при повышенной т-ре), 3) хим. блокированием р-ции (напр., окуривание овощей и плодов SO_2) Библ. 145 назв. Сообщ. 1, см. РЖХим, 1956, 17960. А. Е.

67028. Стерилизация и стерильность консервов. Сулье (Stérilisation et stérilité des conserves. Soulie P.-A.), Bull. Acad. vétérin. France., 1954, **27**, № 4, 183—188 (франц.)

Сообщение о встречающейся на практике нестерильности консервов от вторичного заражения бесспоровыми формами или за счет оставшейся жизнеспособной

XUM

споровой микрофлоры, или от смешанной флоры. Отмечается необходимость стандартизации режимов произ-ва и систематич. контроля качества консервов до их поступления в продажу. Приводится дискуссия по затронутым вопросам о нестерильности консервов.

В. Г.

67029. О стерильности и пригодности к хранению консервов в связи с влиянием среды на термоустойчивость микроорганизмов. Кёппе (Zagadnienie sterylności i trwałości konserw miesnych w świetle badań nad wpływem środowiska na ciepłooporność mikroorganizmów. Koeppe Stefan), Wojskowy przegl. weteryn., 1955, **26**, № 2, 6—13 (польск.)

На основе литературного обзора делается вывод о том, что неоднородная по своему составу среда консервов является в ряде случаев причиной их нестерильности. Однако выжившие стерилизацию споры не могут развиваться в той среде, которая сохранила их от гибели (напр., в жире). Поэтому часто встречаются нестерильные мясные консервы, которые не портятся в течение долголетнего хранения даже при т-рах, благоприятных для развития микроорганизмов. Такие консервы нельзя считать вредными для здоровья или непригодными к хранению, если они не содержат болезнетворных бактерий, изготовлены из свежего сырья и выдерживают термостатную пробу. Дан ряд практич. указаний в отношении т-ры стерилизации, применения ротационных автоклавов и др. Библ. 26 назв. Л. Ш.

67030. Замечания в связи с санитарным контролем некоторых упаковок пищевых продуктов. Грущинский, Сломинская-Чижова (Uwagi w związku z kontrolą higieniczna niektórych opakowań artykułów żywności. Gruszczyński Tadeusz, Słomińska-Czyżowa Elizbieta), Roczn. Państw. zakl. hig., 1954, **5**, № 1, 103—108 (польск.; рез. русс., англ.)

Установлено: 1) образование металлич. опилок при вскрытии консервных банок, 2) плохое качество искусств. колбасных оболочек (кроме целлофана), 3) неудовлетворительная герметизация стеклянных ампул для пищевых эссенций, 4) образование стеклянных осколков при вскрытии склянок с горчицей, 5) наличие As, Pb, Cu в пергаменте, применяемом для упаковки масла, что ускоряет порчу последнего. С. В.

67031. Проверка соответствия утвержденной рецептуре некоторых блюд из измельченных продуктов. Бромирский, Масякова (Badanie na zgodność z receptura niektórych potraw z mas mielonych przygotowywanych w zakładach zywienia zbiorowego. Bromirski Antoni, Masiakowa Waleria), Roczn. Państw. zakł. hig., 1954, **5**, № 4, 427—451 (польск.; рез. русс., англ.)

Описана методика обнаружения возможных злоупотреблений посредством определения содержания в исследуемых блюдах (напр., в котлетах — мясных, рыбных, картофельных) жира и азотистых соединений и сравнения с их содержанием, подсчитанным по рецептуре, с учетом допустимых потерь в процессе переработки.

Л. Ш.

67032. Описательная терминология и номенклатура при оценке качества пищевых продуктов. Шеппард (Descriptive terms and points systems for rating food qualities. Sheppard D.), Food Res. (Chicago), 1955, **20**, № 2, 114—117 (англ.)

Указывается на необходимость уточнения и упрощения терминологии, употребляемой при оценке качества пищевых продуктов при массовых дегустациях. Т. С.

67033. Корректирование нормального и квадратичного приближенных вычислений при органолептических испытаниях. Рослер, Бейкер, Эймерин (Corrected normal and chi-square approximations to the binomial distribution in organoleptic tests. Roessler E. B., Baker G. A., Amerine M. A.), Food Res. (Chicago), 1953, **18**, № 6, 625—627 (англ.)

Рассмотрено применение методов нормального и квадратичного вычислений с соответствующими ф-лами для вычисления поправок на повторность испытаний, уменьшающих число наблюдений. Приведена таблица, в которой показаны действительная и ожидаемая вероятности, вычисленные по нормальному и квадратичному методу при разном числе двух- или трехкратных испытаний.

В. Г.

67034. Надежность определения вкуса и методы потребительского испытания. I. Утомляемость при испытании вкуса. Лау, Ишлер, Булман (Reliability of taste testing and consumer testing methods I. Fatigue in taste testing. Laue Elsie A., Ishler Norman H., Bullman Cloria A.), Food Technol., 1954, **8**, № 9, 387—388 (англ.)

Проведено изучение утомляемости дегустаторов при испытании вкуса некоторых пищевых и вкусовых продуктов. Утомляемость оказывается особенно заметной при дегустации некоторых типов продуктов (напр., кленового сиропа), в то время как для других она является практически ничтожной, как напр. при испытаниях кофе. Описан порядок дегустационных испытаний, применявшийся при проведении указанных исследований. Образцы представлялись дегустатору вслепую тройками, причем каждая тройка подавалась два раза так, что дегустатору была неизвестна шифрованная нумерация образцов; утомляемость фиксировалась в том случае, если один и тот же образец, представленный дегустатору дважды, получал заметное различие в оценке.

В. Г.

67035. Приближение к объективности в органолептических испытаниях пищевых продуктов. Эренберг, Шуан (The objective approach to sensory tests of food. Ehrenberg A. S. C., Shewan J. M.), J. Sci. Food and Agric., 1953, **4**, № 10, 482—490 (англ.)

Доклад, прочитанный на совещании по оценке вкуса и запаха, организованном пищевой группой и группой биологич. методов общества аналитиков и биометрич. обществом (Англия). Обсуждается техника оценки качеств. показателей глазированной замороженной рыбы и отмечается значение выбора характерных показателей качества, влияние тренировки дегустаторов на согласованность оценок при определении вкуса и запаха, а также соображения относительно установления объективности оценки и применения числовых шкал. В целях достижения объективности рекомендуется действительность сравниваемых результатов, полученных из различных наблюдений, проверять путем сопоставления с контрольными образцами и некоторыми физ.-хим. показателями.

В. Г.

67036. Универсальная шкала для определения вкуса в единицах D. Дов (A universal gustometric scale in D-units. Dove W. Franklin), Food Res. (Chicago), 1953, **18**, № 5, 427—453 (англ.)

Предложена дегустометрич. шкала в виде таблицы и представленная также в графич. форме для оценки вкусовых качеств пищевых продуктов. Вкусовая шкала содержит 5 основных вкусовых р-ров (сахароза, хлористый натрий, виннокаменная к-та, фенилтиокарбамид и сернокислый хинин), причем в качестве исходных являются молярные р-ры, которые в зависимости от разбавления при установлении вкусовых порогов могут выражать вкусовые ощущения в ед. разбавлении (Д). Предлагается три шкалы Д-ед.: макро, микро и ультрамикро в зависимости от необходимой степени тонкости вкусовых различий и установления порогов различного вкуса.

В. Г.

XUM

67037. **Сельскохозяйственные химикаты и оценка вкуса. Комптон** (Agricultural chemicals and flavor evaluation. Compton C. C.), Agric. Chemicals, 1953, **8**, № 1, 30—31, 121 (англ.)

Случаи появления ненормального привкуса в фруктах и овощах от употребления пестицидов связаны с неправильным применением последних. Ставится вопрос о необходимости соответствующих испытаний новых пестицидов перед их выпуском в продажу. Отмечается необходимость получения дополнительных данных о методах испытания вкуса и о влиянии неустановленных факторов на появление привкуса. В. Г.

67038. **Основы хранения зерна. О'Брайен** (Technical aspects of wheat storage. O'Brien E. J.), Australas. Baker and Millers J., 1955, **58**, № 703, 90, 93, 95—96 (англ.)

Рассмотрены по литературным материалам теоретич. основы хранения зерна: вопросы дыхания (аэробного и анаэробного), т-ра насыпи, роль грибков и насекомых, влияние фунгисидов на дыхание зерна, изменения углеводов, белков, жиров и витаминов зерна при хранении, показатели его порчи. Библ. 15 назв. А. Е.

67039. **Новые методы сушки зерна. Теймер** (New methods of drying grain. Theimer Otto F.), Milling, 1954, **125**, № 6, 158, 160—161, 166 (англ.)

Приведены схемы, описания и способы сушки зерна на сушилках двух типов: 1) с применением силикагеля для сушки воздуха, продуваемого через слой зерна; 2) с сушкой воздуха конденсацией водяных паров охлаждением. См. РЖХим, 1956, 34450. А. Е.

67040. **Вопросы хранения, сушки и борьбы с потерями зерна и муки. Бернфус** (Aktuelle Probleme der Lagerung, Trocknung und des Vorratsschutzes von Getreide und Mehl. Bernfus E.), Mitt. Versuchsstation Gärungsgew., 1954, **8**, № 3/4, 53—56 (нем.)

Отмечается важность изучения вопросов хранения зерна и муки с точки зрения «микроклимата», т-ры и влажности воздуха в слоях, прилегающих к земле (от 0 до 2 *м*). Приводятся данные различных величин относительной влажности и т-ры воздуха в зависимости от высоты. Рассматриваются способы хранения затаренной муки (высота штабелей, вид тары, влажность муки). Б. З.

67041. **Исследование методов определения влажности зерна. Гильбо** (La détermination de la teneur en eau des blés. Guilbot A.), Génie rural, 1955, **48**, № 5, 175—178 (франц.)

Сравнительными исследованиями различных методов определения влажности зерна установлена наибольшая пригодность установления влажности по величине потери веса. Высушивание производится при т-ре, при которой не происходит разложения в-ва или хим. изменений, могущих повлиять на величину потери веса. Для зерна эта т-ра равна 50°. Для ускорения высушивания в закрытом сосуде применяют активный влагопоглотитель, напр. фосфорный ангидрид, а также вакуум в 10—20 *мм* рт. ст. Получаемые результаты соответствуют практич. данным, а также результатам, получаемым хим. методами. Приводятся условия подготовки образцов зерна для анализа, которые обязательны для всех методов. Дается критич. обзор применяемых методов определения влажности высушиванием и ускоренных, основанных на разнице между величинами, характеризующими электрич. свойства зерна в сухом и влажном состоянии. Методом высушивания в сушильном шкафу системы Шопена обезвоженным воздухом (пропускаемым через силикагель) получаются результаты, отклоняющиеся от рекомендуемого на 0,10—0,15%. Б. З.

67042. **Результаты химических и технологических исследований зерна. Легро** (Résultats des analyses chimiques et technologiques des produits récoltés dans les essais exécutés par la station en 1953. Legros R.), Rev. agric., 1955, **8**, № 8, 1054—1060 (франц.)

Приведены данные определения влажности, натуры, веса 1000 зерен, содержания азотистых и безазотистых экстрактивных в-в в новых озимых и яровых сортах ячменя, пшеницы и бобовых урожая 1953 г. с.-х. станции во Франции. Б. З.

67043. **Оценка степени зараженности и порчи зерна и зернопродуктов насекомыми. Субрахманьян, Пингале, Кадкол, Сваминатхан** (Assessment of insect infestation and damage to stored grains and their products. Subrahmanyan V., Pingale S. V., Kadkol S. B., Swaminathan M.), Bull. Central Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1955, **4**, № 5, 113—116 (англ.)

Обзор. Библ. 27 назв. А. Е.

67044. **Хлебопекарная ценность пшеницы и *W*. Нюре** (Valeur boulangère et W. Nuret H.), Bull. École franç. meunerie, 1954, № 143, 206—212 (франц.)

Описаны условия, при которых определяется на альвеографе величина *W*, характеризующая «хлебопекарную силу» пшеницы (муки). Исключительное значение имеют тщательность отбора среднего образца пшеницы, подготовки его (увлажнение, отволаживание) к помолу и способ размола. Хлебопекарная ценность определена как способность пшеницы (муки) давать доброкачественный хлеб в обычных условиях его приготовления. Выбраковка сортов пшеницы по величине *W* на ранних стадиях их селекции даст возможность вывести высокоценные в хлебопекарном отношении сорта пшеницы. При заготовках пшеницы необходимо их группировать по сортам по величинам *W*: на сильные, с высоким *W*, средние, наиболее распространенные, и слабые, с низким *W*. Наличие партий пшениц, определенных по хлебопекарной ценности, позволит составлять смеси, обеспечивающие выработку муки постоянного хлебопекарного достоинства. Б. З.

67045. **Об оценке хлебопекарных свойств пшениц. Жоффруа** (Étude de décret réglementant la qualité boulangère des blés. Geoffroy R.), Inds. aliment. et agric., 1955, **72**, № 7—8, 481—482 (франц.)

Во Франции действует закон от 5 декабря 1955 г., по которому пшеницы классифицируются на 4 группы по величине *W*, определяемой на альвеографе. Автор считает более целесообразным установление 3 групп. Закон издан для стимулирования возделывания сортов пшениц с ценными хлебопекарными свойствами, т. е. с высоким *W*. Обсуждаются некоторые вопросы, связанные с применением этого закона. Рекомендуется для увеличения содержания белков в пшенице (примерно на 2%) производить в надлежащий момент подкормку посевов по методу Коика азотистыми удобрениями. Б. З.

67046. **Протеины муки. Обзор физических свойств клейковины и химических реакций, вызывающих ее окисление. Салливан** (Proteins in flour. Review of the physical characteristics of gluten and reactive groups involved in change in oxidation. Sullivan Betty), J. Agric and Food Chem., 1954, **2**, № 24, 1231—1234 (англ.)

Обзор. Библ. 38 назв. Г. К.

67047. **Экспресс-метод определения влажности муки в электрическом поле высокой частоты. Питермат, Мас** (La mesure ultra-rapide de l'humidité des farines dans un champ électrique à haute fréquence. Pietermaat F. P., Maes E.), Petit j. brasseur, 1955, **63**, № 2529, 59—60 (франц.)

Метод основан на действии высокочастотного электрич. поля на навеску муки, помещенную между пластинами конденсатора. Для создания высокочастотного электрич. поля пользуются генератором с полезной

мощностью ± 100 *в*, с частотой 40 *Мгц*. 2 *г* муки помещают на нижнюю пластину конденсатора, прикрыв верхней пластиной, включают генератор на 14—18 мин., охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Разница между результатами высокочастотного метода и официального (4,5 часа при 100—105°) составляет 0—0,45%, в среднем 0,15%. Б. К.

67048. Кислотность спиртовой вытяжки муки из цельного зерна как показатель состояния ее свежести. Митра, Чаттерджи [Alcohol acidity as a measure of soundness of ata (whole meal flour). Mitra S. N., Chatterji R. K.], J. Indian Chem. Soc. Industr. and News Ed., 1955, **18**, № 3, 139—142 (англ.)

В образцах муки из цельного зерна пшеницы двух видов (красно- и желтозерной), хранившихся в течение 4 месяцев, периодически определялась кислотность: 1) отфильтрованного водн. экстракта муки; 2) спиртовой вытяжки муки и 3) экстрагированных из муки жиров. Одновременно производилась органолептич. оценка свежести муки. Установлено, что кислотность спиртовой вытяжки и жиров в начальной стадии порчи (прогоркания) муки увеличивается быстрее, чем кислотность водн. экстракта. За 4 месяца хранения кислотность водн. экстракта увеличилась только в 1,7 раза, в то время как кислотность спиртовой вытяжки и жиров выросли соответственно в 2,4 и в 2,6 раза в образцах красной пшеницы и соответственно в 2,6; 3,6; 3,8 раза в желтой. В случаях определения состояния свежести пшеничной муки из цельного зерна предлагается установить допустимую кислотность спиртовой вытяжки $\leqslant 220$ (*мг* КОН на 100 *г* образца). А. Е.

67049. О кислотности муки помола на «витагане». Бронциш (Uwagi w zwiazku z kwasowościa mąki przemiału «Vitahan», Bronisz Halina), Roczn. Państw. zakł. hig., 1954, **5**, № 2, 215—220 (польск.; рез. русс., англ.)

Проведены сравнительные испытания ржаной и пшеничной муки и соответствующих им «эксвитритов», полученных на мельнице «витаган». После 16 месяцев хранения кислотность составляла в °: эксвитрита пшеничного 4,82, ржаного 4,5, муки ржаной (97%) 6,70, пшеничной (97%) 5,22, отрубей пшеничных 6,26; помол на витагане дает более стойкий в хранении продукт, чем вальцевой помол. Я. Ш.

67050. Быстрый автоматический анализ воды и золы в муке. Дюваль (Analyse automatique rapide de l'eau et des cendred dans les farines. Duval Clément), Chim. analyt., 1954, **36**, № 3, 61—62 (франц.)

Предлагается производить определение влажности и золы в муке при помощи термолиза с равномерным повышением т-ры на 300° в час и регистрацией потери веса навески муки на автоматич. самопишущих термовесах. Приводится кривая термолиза муки и данные по определению воды и золы в различных образцах зерна. А. Е.

67051. О качестве продуктов переработки овса (III). Предварительный доклад о водорастворимом горьком веществе овса. Мор (Über die Qualitätsbeeinflussung von Hafererzeugnissen (III). Vorbericht über einen wasserlöslichen Bitterstoff aus Hafer. Mohr W.), Dtsch. Lebensmittel-Rundschau, 1953, **49**, № 6, 127—131 (нем.)

Образование горького в-ва при нагревании овса является ускоренным процессом естественного прогоркания овса. Из овсяной муки и отрубей после естественного их прогоркания выделено два горьких в-ва, одно из которых растворимо в ацетоне и жирах, а другое — светлобурое, растворимо в воде и метаноле и осаждается эфиром или бутанолом. Его можно считать сапонином. Овсяный сапонин обладает поверхностноактивным действием. С холестерином он дает новый негорький продукт так же, как и с диоксистеариновой к-той. Возможность удаления горечи из овса путем обработки паром объясняется, повидимому, тем, что в результате взаимодействия сапонина с OH-группами других в-в, содержащихся в овсе, образуются новые соединения сапонина, не имеющие горького вкуса. Часть II см. РЖХим, 1956, 38035. А. Ф.

67052. Предупреждение появления постороннего привкуса пропаренного риса, вызываемого брожением, при промышленном его производстве. Дисикачар, Маджумдер, Пингале, Сваминатхан, Субрахманьян (Prevention of off-flavours due to fermentation in the commercial production of parboiled rice. Desikachar H. S. R., Majumder S. K., Pingale S. V., Swaminathan M., Subrahmanyan V.), Bull. Centr. Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1955, **5**, № 3, 50—53 (англ.)

В процессе замочки риса-сырца перед его пропариванием и сушкой развивается неприятный запах и посторонний привкус, обусловленные жизнедеятельностью гнилостных бактерий. Проведенными опытами в лабор. и заводском масштабах установлено, что добавление к воде 0,0025% гипохлорита натрия предупреждает размножение нежелательных видов и появление неприятного запаха и постороннего привкуса в замоченном рисе. Опыты кормления животных рисом, обработанным гипохлоритом, показали, что питательная ценность его не уменьшилась по сравнению с контрольным необработанным рисом. А. Е.

67053. Определение качества круп. Хишпанская, Заленский, Плонская (Kasze. Oznaczanie przemialu i kwasowosci. Hiszpańska Cecylia, Załęski Jan, Płońska Halina), Roczn. Państw. zakl. hig., 1954, **5**, № 2, 179—186 (польск.; рез. русс., англ.)

Для разработки норм качественной оценки круп исследовано 120 образцов различных круп. Установлено, что содержание золы в пересчете на сухое в-во не должно превышать (в %) в манной крупе 0,6; в ячневой дробленой 2,2; в гречневой ядрице 2,6, в гречневой подсушенной 2,2; в пшенной крупе 1,4. Общая кислотность манной и пшенной круп должна быть $\leqslant 3°$, а ячневой и гречневой $\leqslant 5°$. Отмечено, что определение кислотности различными методами дает несовпадающие результаты. Рекомендуется вести титрование взвеси при 100°. Для получения четкого перехода в серо-фиолетовую окраску в случае титрования взвеси гречневой крупы рекомендуется вести определение в присутствии фенолфталеина и 2 капель 0,2%-ного бромтимолового синего. Я. Ш.

67054. Гигроскопичность круп. Рубанюк А. П., Науч. зап. Львовск. торгово-эконом. ин-та, 1954, № 1, 220—227

Определялась равновесная влажность перловой крупы, пшена (дранца), ядрицы и ячменя, проса и гречихи, из которых эти крупы были выработаны, при относительной влажности 45%, 60%, 75% и 90% и т-ре для ячменя — перловой крупы 16°, для остальных образцов 23°. Влияние толщины слоя в одно зерно, 1 *см* и 2 *см* на скорость поглощения и отдачи влаги исследовалось при 0% и 100% относительной влажности. Опыты велись статич. методом. Установлено, что гигроскопичность зерна меньше гигроскопичности крупы из этого зерна. Цветочные пленки ячменя и проса, плодовые оболочки гречихи менее гигроскопичны, чем остальные части зерна и оказывают задерживающее влияние на скорость поглощения и отдачи влаги зерном этих культур. Задерживающее влияние толщины слоя более сказывается на скорости поглощения влаги, чем на скорости отдачи ее зерном и крупами. Б. З.

XUM

67055. Определение содержания сырой клетчатки. Хирсьярви (Über die Rohfaserbestimmung. V. Hirsjärvi Viljo P.), Z. analyt. Chem., 1955, **148**, № 3, 187—191 (нем.)

Приведены данные сравнительного определения кол-ва сырой клетчатки в овсяной муке и хлопьях, ячменной, пшеничной, ржаной и кукурузной муке, в гречневой крупе, пшене и рисе методами: 1—2) Веендера (в двух модификациях); 3) модифицированным автором методом Пуранена и Томулы, 4) Хампеля, 5) Камера и Гинкеля. Наиболее пригодным по быстроте и хорошо совпадающим результатам признан 3-й метод. Б. З.

67056. Предварительное изучение влияния γ-излучения на хлебопекарные свойства муки. Браунелл, Хорлин, Нихемайас (A preliminary study of the effect of gamma radiation on the baking quality of flours. Brownell L. E., Harlin H. A., Nehemias J. V.), Food Technol., 1955, **9**, № 12, 620—623 (англ.)

Для исследования влияния облучения муки γ-лучами на ее хлебопекарные свойства проведены опытные выпечки кекса, бисквитов и хлеба из трех сортов муки, предварительно прошедшей облучение в дозах от 20 000 до 1 000 000 ф. э. р. Качество изделий определялось органолептически. Кексовая, универсальная и хлебная мука не изменились после облучения в дозе 20 000 ф. э. р., достаточной для умерщвления насекомых и их яичек. Качество приготовленных кексов не отличалось от контрольных. С повышением дозы облучения качество кексов снижалось: мякиш уплотнялся, корка темнела. Вкусовые изменения отмечены при облучении ⩾100 000 ф. э. р. Кекс, особенно его корка, становился сладким. При повышении дозы появлялись неприятные привкус и запах. При изготовлении из облученной муки (20 000 — 150 000 ф. э. р.) бисквитов потребовалось больше молока, чем принято по рецептуре. Качество бисквитов ухудшилось по сравнению с контрольными при дозах >20 000 ф. э. р. За исключением небольшого уменьшения объемного выхода хлеба качество его по всем другим показателям не ухудшилось после облучения муки дозой 20 000 ф. э. р.; с повышением дозы объем хлеба уменьшился, а корка напоминала по цвету медовую коврижку. А. Е.

67057. Научный и технический прогресс в производстве дрожжей и хлеба. Фрей (Scientific and technical progress in yeast and bread production. Frey Charles N.), Food Technol., 1955, **9**, № 5, 211—218 (англ.)

Обзор. В. Б.

67058. Характеристика высушенной распылением клейковины пшеницы. Мак-Коннелл (Some characteristics of spray-dried wheat gluten. McConnell W. B.), Canad. J. Technol., 1955, **33**, № 4, 256—264 (англ.)

Исследовались физ.-хим. и хлебопекарные свойства высушенной распылением клейковины пшеницы. Клейковина диспергировалась при помощи лабор. гомогенизатора в 0,005 н. CH_3COOH и, после осаждения $Ca(OH)_2$, редиспергировалась в 0,01 н. CH_3COOH. После второй дисперсии среда имела pH 5,4, сухих в-в 8—9%. После сушки в распылительной сушилке при т-ре входящего воздуха 160° и выходящего 90° был получен порошок, с исходными хлебопекарными качествами клейковины, не отличавшийся от клейковины, высушенной замораживанием. Полученные препараты содержали 15,4% N, имели начальную влажность 0,4—4%, изменяющуюся в зависимости от относительной влажности воздуха вплоть до образования мокрой и клейкой массы; объемный вес 0,17. При добавках сушеной клейковины к муке с низким содержанием белка хлебопекарная сила муки возрастала, объем хлеба увеличивался. Коэфф. регрессии объемного выхода хлеба к проценту клейковины равнялся 48,2. Микроскопированием установлено, что высушенная распылением клейковина представляет полые шарики с размерами 10—20 μ. В. Б.

67059. Простой метод определения оптимального количества воды, потребного для приготовления теста. Венсвен, Миранда (Eine einfache Methode zur Bestimmung der optimalen Wassermenge bei der Teigbereitung. Wensveen C. J., Miranda H. de), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 8, 141—144 (нем.)

Предложенный Гальтоном аппарат для измерения консистенции теста (патент принадлежит Симону), известный под названием «исследовательский водоабсорбциометр» (ИВАМ), использован для составления таблиц и графиков, определяющих кол-во воды, требуемое для получения теста нормальной консистенции. ИВАМ, устанавливающий скорость истечения теста при постоянном давлении применительно к консистенции, принятой в Англии (50 сек. под давл. 3,44 *кг*), был приспособлен к измерению более жидкого теста, принятого в Нидерландах (давление уменьшено до 1,64 *кг*, время истечения 50 сек.). Кроме того, из рецептуры теста были исключены дрожжи, а время расстойки сокращено с 2—3 час. до 25 мин. Проведенными определениями с пшеничной мукой из цельного зерна и сеяной установлены следующие кол-ва воды, потребные для получения теста нормальной консистенции: 67 и 58%, что соответственно составляло 350 и 430 единиц Брабендера по показаниям фаринографа. Экспоненциальная зависимость между временем истечения теста и кол-вом добавляемой воды отмечена только при суммарной математич. обработке полученных результатов, отдельные измерения отклоняются от прямой зависимости в ту или другую сторону. Отмечается достаточная воспроизводимость определений при данных условиях работы. Построена коррекционная кривая и таблица для вычисления кол-ва воды, потребного для получения теста желаемой консистенции. А. Е.

67060. Предварительная активация прессованных дрожжей в хлебопечении. Ауэрман Л. Я., Гинзбург А. Г., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 4, 54—57

Проверен в лабор. и производственных условиях способ активации дрожжей, ускоряющий их приспособление к бродильному типу обмена (вместо дыхательного типа обмена, к которому они приспособлены по условиям выращивания) для сокращения времени брожения опары (теста) или расхода дрожжей. Из 1,3—2 *кг* пшеничной муки, 4—6 *л* горячей воды (95—98°) и 0,2—0,4 *кг* белого солода готовилась заварка, которая после ее разбавления холодной водой и смешивания с пшеничной и соевой мукой имела т-ру 30—32°, после чего в нее вносились дрожжи. Рецептура: заварки 5,5—8,4 *кг*, воды холодной 5,5—5,7 *л*; муки пшеничной 1,3—2,0 *кг*, муки соевой 0,5 *кг*, дрожжей прессованных — все кол-во. Процесс активации длится 1 час. Готовя опару и тесто на предварительно активированных дрожжах, можно значительно сократить длительность брожения опары и теста, сохраняя неизменным расход дрожжей, или на 25—60% сократить их кол-во, причем и в этом случае брожение сокращается на 30—50 мин. Метод активации прессованных дрожжей внедрен на хлебозаводах с хорошими экономич. результатами. А. Е.

67061. Влияние пониженной температуры заваривания муки водой на качество жидких дрожжей. Ройтер И. М., Баширова Р. С., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 123—124

Проведены сравнительные опыты размножения дрожжей на заварках из пшеничной муки 2-го сорта, приготовленных с тройным кол-вом воды, нагретой до 75 и 90°. После охлаждения до 50° вносилась закваска

XUM

в кол-ве 15% от веса каждой заварки. Через 16 час. брожения при 50° из заквашенных заварок получали сусло разбавлением равным или полуторным кол-вом воды. К питательной среде добавляли при 30° равное по объему кол-во жидких дрожжей и после 4 час. брожения определяли качество полученных жидких дрожжей. На основании средних данных из 18 опытов установлено, что коэфф. размножения дрожжей на заварках выше при 75°, чем при 90° (1,77 и 1,59; 1,69 и 1,44), кол-во почкующихся клеток в первом случае достигало 75%, во втором 50%; подъемная сила (по методу «шарика») соответственно 58 и 67; 63 и 70. В связи с этим рекомендуется для повышения качества жидких дрожжей применять воду для заваривания муки, нагретую до 75°. А. Е.

67062. **Влияние времени расстойки теста на качество пшеничного хлеба.** Дозе (Verschiedene Endgärzeiten als Ursache von Qualitätsschwankungen bei Weizengebäcken. Doose O.), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 3, 11—13 (нем.)

Проведены опытные выпечки формового и подового пшеничного хлеба с различной длительностью расстойки теста после его формования (от 25 до 60 мин.) и определением качественных показателей. Установлено, что удлинение расстойки характеризуется увеличением размера пор в хлебном мякише, объемного выхода хлеба и кол-ва потерь при выпечке. Выход хлеба снижается. Мякиш крошится. Эти изменения качества наблюдаются в большей степени при спелом и менее заметны при молодом тесте. В опытах с подовым хлебом уменьшение времени расстойки привело к образованию в мякише пустот. Снижение качества от увеличения времени расстойки особенно заметно при выпечке сдобного хлеба и сухарей из него. А. Е.

67063. **Измерение консистенции теста.** Шулеруд (Zur konsistenzmessung in Teigen. Schulerud Arne), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 10, 175 (нем.)

В связи со статьей Венсвена и Миранды (РЖХим, 1956, 67095) автор сообщает о том, что в изданной им в 1939 г. книге «Ржаная мука» было дано определение термина «консистенция», как сопротивление против внедрения в тесто постороннего тела, и предложен прибор для ее измерения. Было установлено, что логарифм времени прохождения в тесто стержня является линейной функцией выхода теста. Отмечается совпадение результатов, полученных этим методом, с полученными на приборе Гальтона, построенном на другом принципе. А. Е.

67064. **Определение температуры клейстеризации различных видов крахмала и влияние этой температуры на пороки хлеба из муки проросшего зерна.** Киршнер, Хоппе (Bestimmung der Verkleisterungstemperatur verschiedener Stärkesorten und der Einfluß dieser Temperatur auf die Ausbildung von Auswuchsschäden am Gebäck. Kirschner M., Hoppe Helga), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 6, 103—105 (нем.)

Дается описание простого аппарата для определения т-ры клейстеризации крахмала, основанного на продувания воздуха через подогреваемый р-р крахмала. С момента клейстеризации прохождение воздуха затрудняется и затем прекращается. В этот момент отмечается т-ра и вакуум в *см* вод. ст., образующийся в результате сопротивления клейстеризованного крахмала прохождению воздуха. Т-ра клейстеризации и величина вакуума зависят от конц-ии р-ра и вида крахмала: для 5%-ного р-ра пшеничного крахмала т-ра клейстеризации 83—85° и вакуум 7,0 *см* вод. ст., для 20%-ного — 62,5° и 9,0 *см*. Клейстеризация крахмала ржи начинается при т-ре 55—58°, т. е. не намного выше оптимальной т-ры действия диастаза. Пробные выпечки из крахмальной муки пшеницы, ржи, кукурузы и др., приготовленных на воде и отдельно на водн. вытяжке муки из проросшей ржи, показали, что действие диастаза почти что не сказалось там, где т-ра клейстеризации намного превышает оптимум действия диастаза (пшеница, кукуруза). Там же, где эти т-ры близки (рожь), мякиш хлеба имел характерные пороки, присущие муке из проросшего зерна. Приводится схема лабор. прибора. Б. З.

67065. **Проведение пробных выпечек в лабораториях мукомольных предприятий.** Фукс (Die Durchführung von Backversuchen in Mühlenlaboratorien. Fuchs K.), Bäcker und Konditor, 1954, **8**, № 7, 23—26; № 12, 25—26 (нем.)

Практические указания для работников мельничных лабораторий о проведении пробных выпечек из пшеничной и ржаной муки. Пробные выпечки из пшеничной муки рекомендуется проводить в трех вариантах: при недостаточной, полной и избыточной расстойке. Для оценки берется хлеб наибольшего объема. Хлебопекарная оценка производится по видоизмененной шкале Неймана, в которой учитывается и эластичность хлебного мякиша. Б. З.

67066. **Рациональная выпечка хлеба.** Томпсон (Rationelles Brotbacken. Thompson J.), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 9, 151—153 (нем.)

Приводятся данные производственного опыта выпечки штучного хлеба в Англии в автоматич. хлебопекарных установках с теплотехнич. характеристикой печей и применяемого топлива и расходом пара. Даны графики испарения влаги и динамики прогрева хлеба в зависимости от т-ры печи. Б. З.

67067. **Значение жиров, масел и эмульгаторов для приготовления хлебо-булочных изделий.** Янг (Funktion und Bewertung von Fetten. Ölen und Emulgatoren für die Herstellung von Backwaren. Young Sven), Brot. und Gebäck, 1955, **9**, № 11, 193—194 (нем.)

Для улучшения вкусовых свойств и качества хлебобулочных изделий применяют масла, жиры, смальцы. Дается физ.-хим. характеристика этим продуктам, в частности отмечается высокое эмульгирующее действие жиров, содержащих моно-, ди- и триглицериды. Б. З.

67068. **Исследование соле-дрожжевого способа.** Шульц (Untersuchungen über das Salz-Hefe-Verfahren. Schulz A.), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 6, 105—108 (нем.)

Исследованы вопросы, связанные с применением в хлебопечении соле-дрожжевого способа: влияние его на дрожжевые клетки, на газообразование при брожении теста и газоудерживающую способность последнего. Установлено, что кол-во воды (64%), выделяемой прессованными дрожжами при растирании их с солью, не увеличивается при выдержке смеси до 4 час. Дрожжевые клетки сохраняют частично жизнеспособность, уменьшающуюся с увеличением конц-ии соли или времени хранения смеси. Изменения, происходящие в клетках дрожжей при этой обработке, относятся к циторризу и плазмолизу. При одинаковой конц-ии соли соле-дрожжевой способ и обычное тестоведение дают сходные показатели по газообразованию в процессе брожения. Кол-во CO_2 снижается в обоих случаях с увеличением конц-ии NaCl. Также не обнаружено различий в газообразовании при брожении теста при пользовании дрожжами, разведенными соляным р-ром. Отмечено, что применение растертых с солью дрожжей замедляет брожение и созревание теста, но значительно увеличивает его газоудерживающую способность, т. е. улучшает пластич. свойства теста. А. Е.

67069. **Новые опыты по применению пропионовокислых бактерий как защитного средства против тягучей болезни хлеба.** Блинц, Клеменц, Штраух (Neuere Erfahrungen über die Anwendung von Propion-

XUM

säurebakterien als Schutzmittel gegen Fadenziehen des Brotes. Blinc M., Klemenc S., Strauch T.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 3, 66—68 (нем.)

В опытах, проведенных с пшеничным и ржаным хлебом на дрожжах и на закваске с добавлением в-в, тормозящих развитие бактерий и плесеней, получены очень хорошие результаты с ацетатом и пропионатом кальция (0,3—0,5% к весу муки), пропионовой к-той (0,1—0,15%) и культурой пропионовокислых бактерий (50 *мл* на 1 *кг* муки); для предохранения корки хлеба от плесени рекомендуется смазывать ее смесью дегидроацетоуксусной к-ты и желатины. А. Е.

67070. Опыты глубокого замораживания хлебо-булочных изделий. Роч (Erfahrungen mit dem Tiefgefrieren von Backwaren. Rotsch A.), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 7, 124—126 (нем.)

Еще в 1934 г. Линк применил сухой лед для замораживания хлебо-булочных изделий, предупреждающего их черствение. Исследования Катца установили, что хлеб черствеет вследствие обезвоживания и реконституции клейстеризованного крахмала, которое происходит особенно быстро около т-ры замерзания воды, замедляется при —7° и останавливается при —25°. В связи с этим большое значение имеет быстрое замораживание хлеба до низких т-р, что стало возможным благодаря произ-ву соответствующих холодильных шкафов. Приводится краткое описание и фото холодильных шкафов, рекомендуемых для глубокого замораживания хлебобулочных и мучных кондитерских изделий. Б. З.

67071. Определение бромата калия в хлебе. Жоффруа (Recherche et identification du bromate de potassium dans le pain. Geoffroy R.), Bull. Ecole franç. meunerie, 1956, № 151, 34—35 (франц.)

Добавление к муке броматов (I), улучшающих ее технологич. свойства при тестоведении и увеличивающих объемный выход хлеба, формально запрещено во Франции, но встречается в практике. Определение I в муке основано на р-ции $KJ + KBrO_3$, дающей в кислой среде сине-фиолетовую окраску крахмала муки свободным иодом. В хлебе I переходят в бромиды, а потому эта р-ция неприменима. Проверен и предлагается следующий метод. Нарезанный хлеб сушат и измельчают в муку, которую тщательно смешивают с жженой магнезией. Навеску смеси прокаливают до красного каления и, после исчезновения черных точек, остаток смывают водой и фильтруют. Объем фильтрата ~50 *мл*. Ион брома определяют по способу Лаба, с флуоресцеином по появлению розового окрашивания. Последующим фотоколориметрич. исследованием можно установить кол-во брома. А. Е.

67072. Исследование летучести пряностей в процессе выпечки мучных кондитерских изделий. Роч (Untersuchungen über die Backflüchtigkeit von Gewürzen. Rotsch A.), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 9, 153—156 (нем.)

Исследована колич. убыль эфирных масел пряностей при выпечке некоторых сортов печенья, вафель и кексов. Найдено, что при выпечке печенья улетучиваются эфирные масла (в %) кориандра на 100, корицы на 84, кардамона на 68, гвоздики на 22. Эфирные масла тмина при выпечке вафель улетучиваются на 71, при выпечке кексов на 32, что ставится в зависимость от различной структуры теста этих изделий. Добавление препарата амулина при размалывании пряностей значительно сокращает потерю эфирных масел, однако при выпечке он не оказывает подобного действия. Описана методика колич. определения эфирных масел в тесте и готовых изделиях, являющаяся видоизменением объемно-аналитич. бихроматного метода Фелленберга и Цеха. В. Г.

67073. Свойства помады. Мансвельт (The properties of fondant. Mansvelt J. W.), Rev. internat. chocolat., 1956, **11**, № 1, 8—10 (англ.; рез. нем., франц.)

Рассмотрены основные положения структурообразования помады в зависимости от содержания воды, соотношения жидкой и твердой фазы в помаде, вида применяемого антикристаллизатора и способа обработки. Для улучшения структуры помады без риска повреждения ее при отливке и механич. очистке рекомендуется добавлять в помаду 0,05—0,1% инвертазы или фрэппа (плотной пены, получаемой путем сбивания сиропа, состоящего из патоки, инвертного сахара и белка, до плотности 0,05—0,80). Приводятся рецептуры и описывается способ изготовления различных фрэппов. В. Н.

67074. О пряничном тесте. Янковский (O cieście piernikowym. Jankowski S.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 2, 62—64 (польск.)

Приводятся соображения о приготовлении пряничного теста, в частности о возможности сокращения сроков созревания теста, влиянии различных добавок (K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$), деятельности микроорганизмов. Я. Ш.

67075. Влияние замораживания и хранения при низкой температуре на качество кекса. I. Изменение качества кексов с пряностями при выпечке из замороженного теста. II. Различные способы обработки теста до и после хранения при низкой температуре. Скарра, Ван-Дёйн (Effect of freezing and freezer storage on cake quality. I. Baked spice cakes and cakes baked from frozen batters. Skarha Doris M., Van Duyne Frances O.), Food Res., 1955, **20**, № 3, 273—281 (англ.)

Часть I. Для определения условий произ-ва кексов с пряностями с применением замораживания и хранения теста и готовых кексов были проведены опыты, в которых сравнивалось качество кексов, выпеченных обычным методом, с качеством кексов, замороженных после выпечки при —11° и хранившихся при этой т-ре до 32 недель, а также с кексами, приготовленными из замороженного теста, хранившегося до 30 недель при —11°. Тесто и кексы готовили по двум рецептам: с пряностями (корица, гвоздика, мускатный орех) и без них в трех видах упаковки. Проверено два способа замораживания и оттаивания кексов и теста. Качество кексов определялось по объему, сжимаемости и органолептич. оценке (5-балловая система). В результате проведенных испытаний установлено, что кекс с пряностями получается лучше при выпечке до замораживания, чем при выпечке из замороженного теста. Замороженный кекс после хранения в холодильнике до 16 недель и оттаивания в печи в течение 30 мин. признан хорошим по всем показателям качества. Кексы, выпеченные из замороженного теста, упакованного в картонные коробки, оказались пониженного качества после недельного хранения, а через 4 недели в них появился посторонний привкус. Рассмотрено влияние различной упаковки и способов оттаивания на качество кексов. Описана рецептура, способы упаковки, замораживания и оттаивания. Часть II. Проведены опыты по уточнению влияния различной упаковки и разных способов оттаивания на качество кексов. А. Е.

67076. О шоколаде. Мюллер (Was ist Schokolade? Mueller Wolf), Rev. internat. chocolat., 1955, **10**, № 12, 504—505 (нем.)

Популярно излагается история возникновения шоколада и постепенное развитие шоколадной пром-сти в Европе. Т. Е.

67077. Какао и масло-какао. Тиме (Kakao und Kakaobutter. Alte Probleme und neuere Entwicklungen. Thieme J. C.), Fette und Seifen, 1955, **57**, № 11, 945—947 (нем.)

Обзор работ о хим. и бактериологич. процессах, про-

исходящих при ферментации бобов какао, о различных способах ферментации и о фальсификации масла-какао. Библ. 20 назв. М. А.

67078. Требования производственников к качеству сырых бобов какао. Уодсуэрт (The quality of raw cocoa as it affects the manufacturer. Wadsworth R. V.), J. Agric. Soc. Trinidad and Tobago, 1955, 55, № 1, 35, 37, 39, 41—43, 45—47, 49—50 (англ.)

Приводятся требования к бобам какао со стороны пром-сти, производящей какао и шоколад, для руководства при селекции деревьев какао. Т. Е.

67079. Улучшение качества бобов какао и методы исследования их вкуса. Тауберт, Бёйкер (Beitrag zur Kakaogeschmacksforschung und Kakaoveredelung. Taubert A., Bäucker A.), Rev. internat. chocolat., 1954, **9**, № 1, 6—9 (нем.; рез. англ.)

Описаны методы исследования, с помощью которых возможно установить аналитически вкусовые особенности различных бобов какао и выразить их в цифрах. Определены цифровые показатели для вкусовых различий бобов какао, улучшенных по «Капагметоду», для получения требуемого вкусового «букета» необходимо составлять смеси, для которых приведены диаграммы. Вкус какао зависит в основном от содержания антоцианов и пуринов, различной растворимости. См. РЖХим, 1956, 49233. М. А.

67080. Влияние свойств сухого молока на качество шоколада. Клаузен (Über die Beeinflussung der Qualität von Schokolade durch die Beschaffenheit von Trockenmilch. Clausen P. D.), Fette und Seifen, 1955, **57**, № 11, 951—954 (нем.)

Способ изготовления сухого молока (СМ) влияет не только на качество этого продукта, но также на получаемый из него молочный шоколад. СМ, получаемое методом распыления, придает шоколаду характерный для сырого молока вкус, а высушенное на вальцах—запах коровьего масла или привкус карамелизации. Т-ра плавления молочного жира зимой ∼37°, а летом ∼28°. Поэтому молочный шоколад, изготовляемый из зимнего СМ, более крепкий, чем из летнего. Указывается на необходимость строгого соблюдения основных правил упаковки и хранения СМ и молочного шоколада. Дается 6 микрофотографий СМ, полученного различными способами высушивания. В. Р.

67081. «Второе смешивание» в производстве шоколада. Кох (Chocolate-the «Second mixing». Koch J.), Indian Sugar, 1955, 5, № 7, 352—353; Confectionery Prod, 1955, August (англ.)

Рассмотрен процесс второго смешивания или конширования в произ-ве шоколада и преимущества небольших продольных коншей. М. А.

67082. Микробиологические причины порчи шоколадных ликерных конфет. Ставицкий (Mikrobiologiczne przyczyny psucia sie czekoladek likierowych. Stawicki S.), Przem. spoisy, 1955, **9**, № 2, 73—78 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследование причин порчи шоколадных конфет с ликером (посветление кувертюра, набухание конфет и вытекание из них ликера) установило наличие грамположительных аэробных спороносных палочек, физиологич. свойства которых были всесторонне исследованы. Прививка выделенных микроорганизмов здоровым конфетам вызвала те же признаки порчи. Рекомендуется при обжарке бобов какао применять т-ру, достаточно высокую для уничтожения спор; хранить готовые конфеты при 75%-ной относительной влажности, обеспечив их вентиляцию; конфеты завертывать только после их охлаждения. Л. Б.

67083. Устройство для автоматического проведения непрерывного темперирования. Томпсон (Vorrichtung für die automatische Durchführung des Zulauf-Temperierverfahrens. Thompson H. D.), Fette und Seifen, 1955, **57**, № 11, 939—942 (нем.)

Описанное компактное устройство легко может быть установлено на глазировочной или формующей машине, имеет производительность ∼320 *кг/час* и обеспечивает колебания т-ры продукции ⩽0,5°. В. Р.

67084. Новый быстрый метод определения жира в какао массах и какао. Кос (Neue Schnellmethode zur Bestimmung des Fettgehaltes in Kakaomassen und Kakao. Kos Joh), Rev. internat. chocolat., 1955, **10**, № 6, 240—241 (нем.)

Разработан метод определения жира по содержанию влаги и весу остатка после экстракции. Жир (в %) вычисляют по следующей ф-ле: 100— (% остатка после экстракции + % влаги). Влажность определяют сушкой при 105° в течение 2 час. (для какао массы — с песком). Остаток после экстракции определяют обработкой трихлорэтиленом, оставляя с р-рителем на ночь, или кипятят 15 мин. с обратным холодильником. Содержимое количественно отсасывают через взвешенный фильтрующий стеклянный тигель, остаток промывают 2—3 раза трихлорэтиленом, сушат 1,5 ч. при 105° и после охлаждения взвешивают. Продолжительность анализов ∼3 час. Отклонения в определениях 0,1—0,2%. М. А.

67085. Техника микроскопического исследования сахара и жира в шоколадных изделиях. Хансен (Eine mikroskopische Technik für die Beobachtung von Fett und Zucker in Schokoladenerzeugnissen. Hanssen Ernstgeorg), Rev. internat. chocolat., 1956, **11**, № 1, 50—53 (нем.)

Представлены результаты микроскопич. исследования жира и сахара в шоколадных изделиях на отдельных стадиях производственного процесса (при коншировании, при добавлении лецитина). Описана методика: для фиксации жира к срезу исследуемого образца на пластинке добавляют каплю 96%-ного этилового спирта и помещают пластинку на 5 мин. в ванну из глицерина и спирта (1 : 1) для растворения сахара. Затем образец покрывают глицерино-спиртовой смесью (1 : 1), которая в течение 24 час. растворяет оставшуюся часть сахара. Для фиксации сахара используют ацетон. После испарения ацетона растворяют жир, поместив на срез каплю парафина. В. Н.

67086. Изменение свойств кондитерских изделий при длительном хранении. Торбадьи, Равас (Édesipari termékek változásai hosszabb raktározás alatt. Torbágyi Novák László, Ravasz László), Élelmezési ipar, 1953, **7**, № 8, 249—256 (венг.)

При хранении глазированных помадной глазурью конфет происходят одновременно их высыхание и инверсия сахарозы. Преобладание первого процесса (недостаточная кислотность конфет) приводит к затвердеванию, преобладание второго (избыток к-т) к размягчению конфет. Процессы высыхания и инверсии заметно ускоряются при хранении конфет при т-ре >22°. При нарушении слоя глазури высыхание сильно ускоряется. Нормальные потери веса за зимние месяцы (∼130 дней при т-ре 10—22°) равны ∼2%, причем за первую четверть этого времени усушка равна ∼1% (высыхание упаковки). При хранении шоколадных конфет потери веса (за 60 дней при 14—21°) не превышают 1,5%, а при повышенной т-ре (∼30°) — 2%. Потери веса печенья при хранении (при относительной влажности воздуха 70—80%) не превышают 4%, причем вес коробки изменяется синбатно изменению влажности воздуха (колебания не превышают 0,5% при т-рах ниже 18°). Более сладкие сорта печенья даже при т-рах ниже 18° не сохраняются >21 суток. Наибольшие потери веса наблюдаются у изделий, начинен-

XUM

ных джемом. Изделия из муки высшего сорта при хранении делаются излишне рыхлыми. Г. Ю.

67087. Улучшение аромата твердой сахарной карамели и использование пектина как фиксирующего средства. Генадиев (Подобрение ароматизацията на твърдите захарни бонбони и използуването на пектина като фиксиращо средство. Генадиев А с.), Лека промишленост,., 1955, **4**, № 12, 19—26 (болг.)

Отмечается, что при существующей в Болгарии технологии ароматизации карамелей допускается слишком высокая т-ра (92—98°). Предлагается использование пектинового желе, как абсорбента эссенций и эфирных масел, что ведет к экономии 50% эфирных масел и позволяет отказаться от использования спирта. Дается описание измененной технологии. И. С.

67088. Замораживание конфет.— (Schokolade-Konfekt gefroren.—), Rev. internat. chocolat., 1955, **10**, № 12, 506 (нем.)

Обсуждаются результаты опытов по замораживанию конфет. Большинство из испытанных образцов конфет в результате длительного замораживания (1—3 года) сохраняли свой первоначальный вид и свойства. Т-ра замораживания практически не играет роли. Замораживание благоприятно отражается на качестве (вкус, цвет) следующих конфет: миндальные тоффи, различные виды конфет с кокосовыми орехами, нуга, все виды желейных конфет, фуджи, различные орехи, глазированные шоколадом и т. д.; указаны сорта конфет, качество которых ухудшается при замораживании. В. Н.

67089. Применение сорбита в кондитерской промышленности. Шрейбер (Sorbit in der Süßwarenpraxis. Schreiber P.), Gordian, 1956, **55**, № 1324, 30 (нем.)

Рассматриваются типы кондитерских изделий, в которые для сохранения их свежести добавляется сорбит. Рекомендуется добавлять сорбит в желейные сорта кондитерских изделий (10%), в мягкую карамель (5%), конфеты гумми (20%) и др. Добавление сорбита в фруктово-ягодные изделия способствует сохранению аромата свежих фруктов при их хранении. В. Н.

67090. Изучение пектиновых веществ плодов ***Solanum melongena*** **L. Коррао** (Ricerche sul contenuto pectico dei frutti di *Solanum melongena* L. Corrao Andrea), Ann. sperim. agrar., 1956, **10**, № 1, 269—274 (итал.; рез. англ.)

Показано, что содержание пектиновых в-в, определяемых обычным методом, составляет 3,2—5,1%. Весовой метод по пектату кальция дает завышенные результаты с большим разрывом между миним. и максим. значением. Число этерификации равно в среднем 80%. Строгой зависимости между содержанием пектиновых в-в и размером отдельных плодов не обнаружено. Т. С.

67091. Изменение пектиновых веществ томатов при хранении. Стир, Болл, Маклин (Changes in pectic substances of tomatoes during storage. Stier E. F., Ball C. O., Maclinn W. A.), Food Technol., 1956, **10**, № 1, 39—43 (англ.)

Изменения изучались при 21-дневном хранении при 4°, с анализами каждые 7 дней. В томатах возрастало содержание водорастворимого пектина, фракция пектина, растворимого в щавелевокислом аммонии не менялась, одержание протопектина падало (фракция, растворимая в соляной к-те); кол-во метоксильных групп уменьшалось в среднем на 2—6%. Т. С.

67092. Длительное хранение картофеля с применением химических препаратов. Коржуев Д. А., Носкова А. В., Успенский Е. М., Мозолькова Д. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та спиртовой пром-сти, 1954, № 4, 160—179

Приводятся результаты лабораторно-производственных опытов и массовых испытаний применения хим. препаратов для задержки прорастания клубней при хранении. Наиболее эффективным найден N-фенилизопропилкарбамат — «химпрепарат № 2» (I), относящийся к группе уретанов, являющийся производным фенилкарбаминовой к-ты. Установлено, что клубни, обработанные I, находятся в состоянии глубокого покоя и имеют пониженную интенсивность обмена в-в с отсутствием ростовых явлений. Жизнеспособность клубней при этом не снижается. I рекомендуется применять в дозах 25, 50, 100 *г* на 1 *т* клубней в смеси с тонкоизмельченным наполнителем: глиной, песком, землей и торфяной крошкой в кол-ве 0,5—3% от веса картофеля. Массовые испытания применения I подтвердили, что при длительном хранении картофеля потери общего веса были в два раза, а потери запаса крахмала в 1,5—2 раза меньше, чем у необработанных клубней. I безвреден для здоровья. Е. С.

67093. Влияние покрытия защитной оболочкой на сохраняемость плодов манго. Матхур, Сривастава (Effect of skin coatings on the storage behaviour of mangoes. Mathur P. B., Srivastava H. C.), Food Res., 1955, **20**, № 6, 559—566 (англ.)

Изучено (на 3 сортах) влияние покрытия плодов манго защитной пленкой, которая наносится путем погружения плодов в водн. эмульсию, содержащую **7%** твердых парафинов, или путем протирания поверхности плодов тряпкой, смоченной в очищ. минер. масле. Обработанные плоды хранили при 22—28° и относительной влажности воздуха 65—90%. Показано, что обработка плодов водн. эмульсией уменьшает естественную убыль в весе плодов и удлиняет возможный срок хранения на 50%. Покрытие 100% поверхности плодов минер. маслом резко понижает интенсивность дыхания плодов, нарушает газовый обмен и вызывает потемнение кожицы. Частичное покрытие поверхности минер. маслом ($^1/_3$) не вызывает заболевания плодов и удлиняет возможный срок их хранения. На изменение хим. состава при хранении обработка плодов никакого влияния не оказывает. Т. С.

67094. Обработка цитрусовых плодов дифенилом и искусственное подкрашивание. Фёйерзенгер (Mit Diphenyl konservierte und künstlich gefërbte Zitrusfrüchte. Feuersenger M.), Dtsch. Lebensmitt. — Rundschau, 1955, **51**, № 11, 268—273 (нем.)

Сообщается о способе защиты свежих цитрусовых плодов от развития плесени опрыскиванием р-ром дифенила или обертыванием в бумагу, пропитанную дифенилом. Показано, что плоды сохраняют специфич. запах, исчезающий после пребывания плодов на воздухе в течение 48 час. Плодовая мякоть такого запаха не имеет. Через 48 час. хим. методом дифенил не обнаруживается, но определяется спектрофотометрич. методом. Отмечены случаи искусств. подкрашивания апельсинов, поступающих из США, окрашивание производится или с поверхности плодов или путем инъекции красителя внутрь. Спектрофотометрич. методом установлен характер красителя и приведена его ф-ла. В США применение этих красок в пищевой пром-сти узаконено. Н. Т.

67095. Опыты по холодному хранению плодов ***Lansium domesticum*****. Сривастава, Матхур** (Studies in the cold storage of langsats. Srivastava H. C., Mathur P. B.), J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, № 9, 511—513 (англ.)

Lansium domesticum—один из наиболее популярных тропич. плодов Малайского архипелага и Филиппинских о-вов. Опытами хранения плодов при 8—28° и различной относительной влажности воздуха, установлены оптимальные условия хранения плодов. При 11—13°

XUM

и относительной влажности 85—90% плоды могут сохраняться в течение 14 дней. За это время естественная потеря в весе составила 24,3%, отходы 10%, общее содержание сухих в-в повысилось с 11,0 до 13,5%, содержание редуцирующих в-в с 3,7 до 4,9%, кислотность с 368 до 435 *мл* 0,1 н. NaOH/100 *г*. Порчу плодов в процессе хранения вызвали *Rhizopus nigricans* и *Aspergillus lucheiensis*. Г. Н.

67096. **Холодильное оборудование хранилищ для фруктов и овощей. Берини** (Centrali ortofrutticole. Note sugli impianti frigoriferi. Berini Federico), Termotecnica, 1955, 9, № 11, 579—585 (итал.)

Приведено описание и фотографии внешнего вида отдельных помещений с установкой холодильных агрегатов в спец. складах для хранения фруктов и овощей. М. Г.

67097. **Укрепление консистенции сульфитированной клубники. Жендовский** (Utrwalenie konsystencji truskawek w pulpach. Rzedowski W.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 7, 306 (польск.)

Исследовано укрепление консистенции клубники при сульфитации с помощью добавки $CaCO_3$ (50—1000 *мг/кг*). Установлено, что консистенция клубники, законсервированной с помощью SO_2, для ягод, обработанных $CaCO_3$ (500 *мг/кг*), после 6-месячного хранения, была в 2,5 раза выше, чем для необработанных. Кол-во неповрежденных ягод было соответственно в 4 раза выше. Я. Ш.

67098. **Изменение плотности ткани соленых маслин. Стерлинг** (Texture changes during the dark-ripe processing of olives. Sterling Clarence), Food Res., 1956, 21, № 1, 93—102 (англ.)

Изучено изменение плотности ткани маслин при посоле, последующей стерилизации и хранении. Плотность определяли тендериметром. Показано, что плотность увеличивается по мере удлинения срока хранения маслин, что объясняется отщеплением от пектиновых в-в метильных групп под действием ферментов, с одновременной нейтрализацией ионами Ca вновь образующихся карбоксильных групп, а также частичным обезвоживанием ткани плодов под действием рассола. Т. С.

67099. **Химические изменения, происходящие при переработке томатного сырья. Гживо В. С., Немец С. М., Вальтер Л. Я., Скопченко Г. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та консервной пром-сти, 1954, № 3, 88—99

Изучались изменения, происходящие в томатопродуктах (пульпа) в зависимости от технологич. режимов переработки, главным образом от т-ры. Установлено, что ухудшение цвета томатопродуктов вызывается образованием меланоидинов (побурение) и разрушением ликопинов (ослабление красного цвета). Лучше всего сохраняется цвет томатопродуктов при варке под вакуумом в аппарате из нержавеющей стали и в возможно более короткие сроки. Н. М.

67100. **Определение количества плесени в томатном пюре. Ольсен** (Muggtall i tomatpuré. Olsen Signe Bjørg), Tidsskr. hermetikind., 1954, 40, № 10, 484—489 (норв.)

В Норвегии метод Говарда для определения степени зараженности томат-пюре плесенью принят в 1950 г. в качестве официального метода для оценки качества импортного продукта. Приводятся указания по выполнению определений плесени по Говарду и требования Норвежского стандарта к качеству томат-пюре. Л. К.

67101. **Обзор современных методов консервирования зеленого горошка. Герлич** (Nowoczesne kryteria technologiczne wyrobu konserw z groszku. Gerlicz K.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 5, 192—194 (польск.; рез. русс., англ.)

Описание современного технич. состояния в польской пром-сти произ-ва консервированного зеленого горошка, свидетельствующее о значительном отставании в этой области. Намечено проведение следующих мероприятий: механизация уборки урожая на крупных массивах с организацией обмолота непосредственно на поле; внедрение поточного метода бланширования горошка паром, на крупных предприятиях введение поточной работы на всех производственных стадиях; увеличение выпуска консервов в стеклотаре; строительство новых предприятий по консервированию горошка в районах с климатич. условиями, благоприятными для его выращивания. Л. Ш.

67102. **Соленый щавель. Сконечная, Залеский, Хишпанская** (Szczaw solony. Skonieczna Eugenia, Załeski Jan, Hiszpańska Cecylia), Roczn. Państw. zakł., hig., 1953, 3a, № 3a, 421—436 (польск.; рез. русс., англ.)

На основании обширных физ.-хим. и микробиологич. исследований рекомендуется оценку качества соленого щавеля производить по pH и общей кислотности, в пересчете на молочную к-ту. Доброкачественный продукт должен обладать общей кислотностью выше 0,8% к весу исходного в-ва; кислотность ниже 0,5% свидетельствует о его порче. pH в пределах 3,1—3,5 соответствует свежему продукту, pH>4,4 свидетельствует о его значительной порче. Микробиологич. исследования показали явную связь между значениями pH и кол-вом плесеней и сапрофитных бактерий. Л. Ш.

67103. **Методы выработки консервов из зеленого горошка. Томасян** (Principii noi în fabricarea conservelor de mazăre. Tomasian E.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 3, 6—8 (рум.)

Практические указания по произ-ву консервов из зеленого горошка. А. Ш.

67104. **Об изменении цвета лисичек при консервировании их в различной таре. Сообщение 1. Неринг** (1. Mitteilung über Farbveränderungen von Pfifferlingen (Cantarellus cibarius) bei der Konservierung in verschiedenartigen Behältnissen. Nehring Peter), Dtsch. Lebensmitt. — Rundschau, 1956, 52, № 3, 75—76 (нем.)

При стерилизации грибов лисичек происходит изменение их цвета от яично-желтого до темнокоричневого в случае консервирования их в стеклянной или лакированной изнутри жестяной таре. При стерилизации в банках из белой жести потемнения не происходит, напротив, окраска грибов несколько светлеет. Предполагается, что изменение цвета вызвано окислением бесцветных гидрохинонов в темноокрашенные хиноны, затемняющие светложелтый цвет каротиноидов грибов. Для подтверждения этого предположения были проведены опыты стерилизации лисичек в лакированных и нелакированных жестяных и в стеклянных банках без добавления и с добавлением окислителей и восстановителей. Установлено, что добавление хинона вызывает темнокоричневую окраску грибов при консервировании в нелакированной жести, а аскорбиновая к-та уменьшает потемнение их при стерилизации в стекле и в лакированной жести. А. Е.

67105. **Влияние дозревания на содержание органических кислот, сахаров и пектина в консервированных грушах сорта бартлет. Дейм, Леонард, Лу, Марш** (The influence of ripeness on the organic acids, sugars, and pectin of canned Bartlett pears. Dame Charles, Jr, Leonard S. J., Luh B. S., Marsh G. L.), Food. Technol., 1956, 10, № 1, 28—33 (англ.)

Изучен хим. состав грушевых консервированных компотов, приготовленных из груш сорта бартлет, дозревавших после снятия с дерева при 20° и влажности воздуха 85%. Степень зрелости груш определяли ис-

XUM

питанием на прокол. Показано, что при дозревании в грушах быстро уменьшается содержание яблочной к-ты и несколько медленнее лимонной. Кислотность груш достигает миним. величины при показании прибора при испытании на прокол, равном 675 *г*; затем содержание обеих к-т вновь возрастает. В консервированных грушах найдены следы хлорогеновой, α-кетоглутаровой, гликолевой, пировиноградной и, возможно, янтарной и молочной к-т. Из сахаров найдены глюкоза, фруктоза, сахароза. При созревании в грушах увеличивается содержание растворимых редуцирующих в-в; протопектин переходит в растворимый пектин, гидролизующийся с образованием низкомолекулярных уронидов. Определение хим. изменений состава груш производили хроматографич. методом. Т. С.

67106. О плесенях, выделенных из фруктового желе и варенья. Мальчевский (Über die aus Fruchtgelees and Konfitüren isolierten Schimmelpilze. Maltschewsky N.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1955, **102**, № 4, 236—243 (нем.)

Из исследованных образцов вишневого и сливового варенья и айвового и смородинового желе выделены девять чистых культур плесневых грибов: 2 из вида *Aspergillus* и 7 из вида *Penicillim*. При 28° все они хорошо развивались при pH 5—7 и конц-ии сахара ⩽62%. При 90° все споры погибали в течение 1 мин. При pH 3—4 и содержании сахара 67,5% культуры ведут себя по-разному. При pH < 3 из всех изученных культур развивается только *Citromyces*. Приведено описание методики выделения плесеней. Т. С.

67107. Реконструированный консервный завод в Пертшире.— (A rebuilt cannery in Perthshire.—), Food, 1955, **24**, № 288, 312—316 (англ.)

Дано описание консервного з-да в Пертшире (Шотландия), выпускающего ягодные и овощные консервы (стерилизованные и замороженные). В начале сезона вырабатывают консервы из ревеня и крыжовника (стерилизованные), затем из земляники, малины и зеленого горошка (стерилизованные или быстрозамороженные). Приведен план з-да с размещением производственного оборудования и 5 линий. Изложена технология произ-ва консервов из зеленого горошка и ягод. А. Е.

67108. I. Технологическое сортоиспытание зеленого горошка 1951—1955. Вик (I. Sortsforsøk i konservert 1951—1955. Vik Jon), Tidsskr. hermetikind., 1955, **41**, № 9, 389—396, 399—402, 405—408, 411—414, 417—422 (норв., рез. англ.)

В Норвегии проведено сортоиспытание 26 местных и привозных сортов зеленого горошка с целью выявления сортов, наиболее подходящих для консервирования и замораживания. Сбор производили в стадии зрелости, соответствующей показанию текстурометра 100. Окончательных выводов не сделано. Для дальнейшего технологич. и полевого сортоиспытания выделено 10 сортов, наиболее подходящих для консервирования, и 9 сортов, подходящих для замораживания. Установлено, что ранние сорта значительно менее урожайны, чем средние и поздние. Найдена строгая зависимость между весом 100 зерен и их размером. Вес <35 *г* соответствует диаметру зерен 7,5—9,5 *мм*; 40—50 *г* соответствует 8,5—10 *мм*; зерна весом >50 *г* имеют диам. >10 *мм*. В зависимости от размера зерен изменяется сорт готовой продукции. Т. С.

67109. Быстрое замораживание зеленого горошка. Хаммонд (Quick-freezing peas. Hammond A. Edward), Food, 1955, **24**, № 284, 158—160 (англ.)

Описание обычной технологии произ-ва замороженного горошка. Особенностью произ-ва является применение, на всем протяжении процесса подготовки сырья к замораживанию, стеклянных трубопроводов, служащих для подачи горошка. С. Л.

67110. Оценка нескольких типов холодильников с точки зрения их влияния на качество замороженных фруктов. Бурианек (Hodnoceni několika druhů zmrazovačů s hlediska jejich vlivu na jakost zmrazeného ovoce. Buriánek Jiři), Průmysl. potravin, 1955, **6**, № 4, 204—205 (чеш.)

67111. Планы развития холодильной промышленности в Испании. Пальярес-Приэто (Les plans d'équipement frigorifique de l'Espagne. Pallares Prieto Ganzalo), Rev. prat. froid, 1954, **10**, № 7, 57—60 (франц.) А. Е.

67112. Изучение способов сохранения аромата консервированного апельсинного сока. Гайер, Бойд (Flavor studies of canned single strength orange juice. Guyer Richard, Boyd John M.), Food Technol., 1954, **8**, № 6, 295—297 (англ.)

67113. Об активности ферментативных препаратов при фильтровании плодово-ягодных соков. Цейле, Хауптман (Über den Wirkungsgrad der Filtrationsenzyme. Zeile K., Hauptmann K. H.), Flüssiges Obst., 1955, **22**, № 4, 19—20 (нем.)

Возражения на статью Коха (см. РЖХим, 1956, 34497) по поводу оценки ферментативных препаратов, применяемых при фильтровании и осветлении плодово-ягодных соков. А. Е.

67114. Анализы цитрусовых соков промышленного производства. Морган (The analysis of commercial citrus juices. Morgan R. Harold), Food, 1954, **23**, № 275, 286—287 (англ.)

Приводятся данные содержания золы, фосфора в пересчете на P_2O_5 и щелочности золы в пересчете на K_2CO_3. Соответственные средние данные в *г* на 100 *мл* для лимонного сока (из 39 образцов) 0,37; 0,027; 0,29; для апельсинного сока (из 38 образцов) 0,43; 0,032; 0,355 и для сока из грейпфрута (из 29 образцов) 0,47; 0,034; 0,35. В. Г.

67115. Теплопроводность плодовых соков. Харбанда (Thermal conductivity of fruit juices. Kharbanda O. P.), Food Manufacture, 1955, **30**, № 9, 359—360 (англ.)

Приведена номограмма для быстрого определения теплопроводности яблочного, грушевого и виноградного соков при любой т-ре и конц-ии в пределах от 4,5 до 104° и от 0 до 70%. Г. Н.

67116. Цитрусовые соки и сиропы. Хартман (Zitrusfruchtsirupe, Zitrussäfte. Hartman G.), Alkohol.-Ind., 1955, **68**, № 6, 140—142 (нем.)

Описаны обычные методы приготовления цитрусовых соков и сиропов. Наибольшее значение имеют лимонный и апельсинный соки. Для улучшения аромата и вкуса к ним добавляется цедра. Для предохранения от порчи соки смешивают с сахаром (65%) без применения нагревания и готовят сиропы. Приводится хим. состав различных цитрусовых соков. Н. Т.

67117. Роль выпарных аппаратов при производстве замороженных концентратов. Келли, Шварц (Role of the evaporator in the production of frozen concentrates. Kelly E. J., Schwarz H. W.), Food Technol., 1955, **9**, № 7, 335—340 (англ.)

Разбирается схема конструкций и режим работы современных выпарных установок для произ-ва концентратов фруктовых соков. Т. С.

67118. Добавление натуральных фруктовых эссенций в сухие концентраты фруктовых соков. I. Сохранение эфирных масел цитрусовых плодов в сахарозе и глюкозе. Шулц, Димик, Макауэр (Incorporation of natural fruit flavors into fruit juice powders. I. Locking of citrus oils in sucrose and dextrose. Schultz Thomas H., Dimick Keene P., Makower Benjamin), Food Technol., 1956, **10**, № 1, 57—60 (англ.)

Изучена возможность повышения стабильности при

XUM

хранении эфирных масел цитрусовых плодов путем их смешивания с расплавленной глюкозой или сахарозой. Для предупреждения засахаривания к сахарозе добавляли небольшое кол-во патоки. Полученное твердое аморфное в-во размельчали в порошок и добавляли в сухие концентраты соков из цитрусовых для повышения их ароматичности. Показано, что ароматизированные концентраты прекрасно сохраняют натуральный вкус и аромат свежего сока после 6 месяцев хранения при 38°. Т. С.

67119. Определение сернистой кислоты и витамина С в напитках, содержащих витамин С. Ренчлер, Таннер (Über die Bestimmung der schwefligen Säure und des Vitamins C in Vitamin C-haltigen Getränken. Rentschler H., Tanner H.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1955, № 17, 331—333 (нем.)

Определение свободной и общей сернистой к-ты в напитках, содержащих витамин С, нельзя проводить прямым титрованием иодом. Результаты определения значительно превышают ее содержание, так как иодом титруется в витамин С. В этом случае рекомендуется применять метод дистилляции (Schweiz. Zebensmittelbuch, 4. Auflage, 306). Л. Г.

67120. Охлаждение молока во время его заготовок. Анке (Le refroidissement du lait à la production. Anquez Michel), Rev. gén. froid., 1955, **32**, № 3, 253—264 (франц.)

Дается описание установок по охлаждению молока. Отмечается значение чистоты при его обработке и своевременном охлаждении для снижения кол-ва бактерий. Б. З.

67121. Обработка холодом молочных продуктов. Анке (Du traitement frigorifique des produits laitiers. Anquez Michel), Rev. gen. froid, 1954, **31**, № 10, 1047—1052 (франц.)

Рассмотрено значение охлаждения молока, роль холода в произ-ве масла и сыра. Дано краткое описание холодильной аппаратуры, применяемой в технологии молока и молочных продуктов. А. Е.

67122. Уход за кефирными грибками. Кобзикова Е., Кулешова В., Молоч. пром-сть, 1955, № 6, 37—38

Для хранения кефирные грибки (КГ) помещают в чисто вымытую стерильную посуду и заливают (из расчета 1 : 20) высококач. пастеризованным молоком, охлажд. до 20—25°. Залитые молоком КГ выдерживают при 18—20° до сквашивания и помещают в холодильник. Сквашенное молоко сливают и используют в качестве закваски для кефира, а КГ промывают бактериально чистой водой и снова заливают молоком. КГ можно сохранить без промывки 7—10 дней, залив холодным цельным или обезжиренным молоком при <10°. В случае загрязнения бактериями группы кишечной палочки КГ заливают чистой культурой ацидофильной палочки кислотностью 100—130° и выдерживают их при ~20° около суток и промывают водой. Можно применять погружение КГ в этиловый спирт. Для восстановления активности КГ требуется длительное время, поэтому необходимо тщательно следить за их микрофлорой. Н. Б.

67123. Методы исследования мороженого. Коттас (Eisuntersuchungsmethoden. Kottasz J.), Dtsch. Obst- und Gemüse-, Zucker- und Süsswarenzeitschrift, 1953, 5, № 10, 278—279; № 11, 291 (нем.)

Приводятся расчеты и пример построения графика для установления разбавления молока водой или снятия сливок при произ-ве мороженого (с помощью рефрактометра). Рекомендовано консервирование проб молочного мороженого формалином. Описан аппарат для определения увеличения объема смеси после обработке во фризере. См. РЖХим, 1956, 34548. А. Е.

67124. Шоколадная глазурь для мороженого. Джонс (Ice cream chocolate coatings. Importance of the cocoa bean. Jones F. L.), Ice Cream Ind. Year Book, 1956—1957, London. Benn Bross Ltd, 1956, 83—86, 138 (англ.)

Добавляя в шоколадную глазурь кроме масла какао другие жиры, можно варьировать т-ру и вязкость глазури. Для такой глазури обычно применяют гидрированные жиры с точкой плавления ~32°. Общее содержание жира в глазури 55—65%. Размер частиц твердой фракции ⩽30 микрон и влажность ⩽ 0,4%. Влажность глазури определяется сушкой до постоянного веса (10 *г*) при 37,8°. Описана методика определения вязкости (дан рисунок вискозиметра): 500 *г* глазури подогревают на водяной бане до 49° при непрерывном помешивании и охлаждают до 37,8°. Заливают глазурь в вискозиметр—сосуд, в дне которого имеется отверстие в 0,18 *мм*, через которое глазурь вытекает. Замеряют время наполнения глазурью стаканчика емк. 185 *г*. Описывается способ покрытия мороженого глазурью. В. Н.

67125. Быстрый метод определения растворимости продуктов из сухого молока. Армандола (Metodo rapido di determinazione della solubilita dei prodotti del latte in polvere. Armandola Paolo), Latte, 1954, **28**, № 12, 709—710 (итал.)

Навеску сухого молока для получения снятого, цельного молока или сливок, соответственно, в 0,9, 1,25 и 1,6 *г* помещают в градуированную центрифужную пробирку на 10 *мл*, прибавляют 4—5 *мл* воды, нагретой до 65—70°, и перемешивают стеклянной палочкой до достижения однородности. Доливают водой до 10 *мл*, закрывают каучуковой пробкой и помещают в водяную баню при 65—70°. Через 5 мин. вынимают, энергично взбалтывают 1 мин. и центрифугируют при 1000 об/мин. Отсчитывают объем нерастворившегося осадка с точностью до 0,05 *мл*. Если объем нерастворившегося осадка <0,2 *мл* или, <0,6 *мл*, то содержание нерастворившегося в-ва по весу составляет соответственно <2% или <7%, что отвечает продукту высшего или первого сорта. Б. А.

67126. Улучшение качества брынзы. Гёттель (Jak poprawić jakość bryndzy. Goettel Edmund), Przegl. mleczarski, 1954, **2**, № 5, 14—16 (польск.)

Сравнены домашний и промышленный способы произ-ва брынзы, указаны условия, необходимые для получения высококачественного продукта. Подчеркивается важность надлежащего созревания брынзы. Я. Ш.

67127. Применение радиоактивного фосфора для измерения размера отложений молочного камня на трубопроводах из резины, стекла пирекс и «тайгона». Куччи (The use of radioactive phosphorus to measure the amounts of milkstone deposited on rubber, pyrex glass, and tygon tubings. Cucci Myron W.), J. Milk and Food Technol., 1954, **17**, № 11, 332—333 (англ.)

Исследование размера отложений молочного камня на внутренней поверхности трубопроводов из разного материала, с применением в качестве изотопа радиоактивного фосфора в форме фосфата, показало, что наибольшие отложения (0,57%) имели место на резине; на стекле пирекс они составляли 0,34% и на трубопроводах из «тайгона» отсутствовали. В. Н.

67128. Изучение химического состава печени кур. Чекини В. Л., Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 3, 80—81

Определен хим. состав печени взрослых кур высшего, I и II сорта: сухих в-в ~30%, в том числе 20—21% белков и 4—5% жиров. С повышением упитан-

ности содержание жиров возрастает и содержание белковых в-в уменьшается. Л. Щ.

67129. **Определение пищевой ценности куриных гребней. Арнас А. В., Губерман Г. Н.,** Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 3, 82

Определен хим. состав куриных гребней: сухой остаток составляет ~16% от исходного продукта; в нем содержится ~53% белка, 34% жира и 8% золы. Основными белками являются коллаген (~64%) и эластин (~8%). Л. Ш.

67130. **Изменения в мясе и мясных экстрактах, облучённых γ-лучами. Джинджер, Льюис, Швейгерт** (Changes associated with irradiating meat and meat extracts with gamma rays. Ginger Irene D., Lewis U. J., Schweigert B. S.), J. Agric. and Food Chem., 1955, 3, № 2, 156—159 (англ.)

Исследовано влияние γ-излучения от источника Co^{60} на миоглобин в мясных экстрактах и в мышечной ткани. Опыты облучения и хранения проводились с разб. очищ. р-рами миоглобина (0,39 *мг/мл*), разб. и более конц. неочищ. экстрактами мяса (0,39 и 1,7 *мг/мл*) и с мясом, упакованным в проницаемый и непроницаемый для кислорода материал, с добавлением аскорбиновой к-ты. Чувствительность экстрактов миоглобина к воздействию γ-лучей увеличивалась с повышением чистоты экстрактов. Облучение миоглобина в неочищ. экстрактах дало противоречивые результаты, включая р-ции окисления и восстановления и образование зеленого соединения с полосами поглощения 610 и 620 *mμ*. Было показано, что порфирин этого зеленого соединения изменился при облучении. Сразу после облучения, а также после хранения, миоглобин в мясе, упакованном в кислородонепроницаемый материал обнаружил лишь небольшие изменения, а в образцах мяса, упакованных в проницаемый для кислорода материал, изменил окраску, которая продолжала меняться после хранения. Добавление 0,05—0,5% аскорбиновой к-ты не оказало защитного действия. А. Е.

67131. **Биологические основы консервирования мяса холодом. Дрегер** (Biologische Grundlagen bei der Kältekonservierung von Fleisch. Dräger H.), Technik, 1955, 10, № 3, 188—192 (нем.)

67132. **Замораживание мяса в блоках. Шарский** (O mrożenin mięsa w blokach. Szarski Paweł), Gospod. miesna, 1955, 7, № 1, 10—13 (польск.)

Рассмотрены преимущества замораживания мяса в блоках по сравнению с замораживанием мясных туш (полутуш и четвертин). Описаны различные способы и устройства для замораживания: тоннельное, оросительное, контактное дву- и одностороннее, многофазное, мгновенное и замораживание жидкой окисью азота. Высокая стоимость большинства новых устройств, при несоответствии даваемого ими эффекта с требуемыми капиталовложениями, делает их пока неконкурентоспособными с такими более простыми, как тоннельные и контактные. Л. Ш.

67133. **Замораживание птицепродуктов, подвергнутых кулинарной обработке. Часть II. Хансон** (Research makes. Frozen cooked poultry products a reality. Part II. Hanson Hellen L.), Poultry Process. and Market, 1954, 60, № 8, 17, 28—30 (англ.)

Обзор работ по приготовлению различных замороженных продуктов из мяса кур и индеек и результатов опытов по замораживанию крутых яиц. Часть I см. РЖХим, 1956, 53082. Библ. 7 назв. А. Е.

67134. **О гидролизе конденсированных фосфатов при изготовлении и хранении вареной колбасы. Герритсма, Фредерикс** (Über die Hydrolyse kondensierter Phosphate während der Bereitung und Lagerung gekochter Wurst. Gerritsma K. W., Frederiks J. C.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, 51, № 5, 130—132 (нем.)

В связи с расширением применения конденсированных фосфатов (I) в колбасном произ-ве для лучшего распределения жиров и связывания воды фаршем, проведено изучение гидролитич. расщепления I в безвредные ортофосфаты при изготовлении и хранении вареной колбасы. Колич. определение ортофосфатов (в % P) производилось по методу Вейл-Мальхербе и Грина (Weil-Malherbe H., Green R. H., Biochem. J., 1951, 49, 286—292) после тщательной и всесторонней проверки его применимости к условиям опыта. Испытывались три партии колбас, приготовленных по рецептуре: мяса 6,66 *кг*, шпига 3,34 *кг*, муки 400 *г*, льда 1600 *г*, пряностей 48 *г*, посолочной смеси (Колорозо) 288 *г*, с добавлением в опытную половину фарша 0,5% смеси фосфатов, состоящей из 78% фосфата натрия и 21,3% соли Куррола (полифосфат с очень длинной цепью), вторая половина фарша была использована для изготовления контрольных колбас. Первая партия колбас в кишечной оболочке коптилась в течение одной ночи при 30°, 0,5 часа при 40—45° и нагревалась при 80° в течение часа. Вторая и третья партии были изготовлены в банках нагреванием при 100° в течение 3 или 2 час. при 112°. Определение ортофосфатов производилось непосредственно после изготовления колбас, через 1 и 3 месяца хранения. Установлено, что степень гидролиза I зависит от способа обработки и от времени хранения колбас. Так, непосредственно после изготовления было обнаружено гидролизированных фосфатов в % к I в 1-й партии колбас 31, во 2-й — 25 и в 3-й — 69%. После хранения в течение 1-го месяца соответственно: 48; 25 (3-я партия не хранилась); через 3 месяца: 53;32. Дополнительным опытом установлено, что пирофосфат, добавленный в мясной фарш в кол-ве 0,5%, гидролизуется после 3-часового нагревания при 100° на 74%, а соль Куррола в этих же условиях на 59%. Авторы отмечают несовпадение полученных результатов с работой Эндера (РЖХим, 1956, 38086), объясняя это несовершенством его методики. А. Е.

67135. **Определение вида мяса в сырокопченых колбасах. Боннан, Тьери** (Détermination de viandes d'espèces différentes entrant dans la composition de produits de charcuterie crue. Bonnand Odette, Thiery Jean-Pierre), Ann. falsific. et fraudes, 1955, 48, № 556, 163—164 (франц.)

Описан метод преципитации применительно к распознаванию вида мяса в колбасах. А. Е.

67136. **О производстве копченой колбасы из жилистого мяса или с добавлением тонкоизмельченных сухожилий. Шёнберг** (Zur Herstellung von Rauchwurst aus stark sehnigem Fleisch bzw. fein zerkleinerten Sehnen. Schönberg F.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, 7, № 5—6, 71—72 (нем.)

Сообщается об анализе образца колбасы вестфальской ф-ки, в которой найдено большое кол-во соединительной ткани. Предлагается называть ее «сухожильной» колбасой. А. Е.

67137. **Повышение выхода копченых и копчено-вареных колбас путем изменения процесса горячего копчения в коптильнях, отапливаемых дровами. Енджеёвич** (Podniesienie wydajności wędlin wędzonych, parzonych przez zmianę i kontrolę procesu gorącego wędzenia w wędzarniach na drewno. Jędrzejowicz Stanisław), Gospod. mięsna, 1955, 7, № 6, 30—33 (польск.)

67138. **О качестве колбасных консервов. Шёнберг** (Bezeichnung von Dosen-Brühwurst mit Euter- und Herzfleischzusatz als «X — steder Riesen». Schönberg F.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, 7, № 5—6, 72 (нем.)

XUM

Сравнительным микроскопич. анализом установлено, что вырабатываемые в ФРГ колбасные консервы с добавлением вымени и сердца соответствуют по качеству аналогичной вареной колбасе 2-го сорта. А. Е.

67139. О количественном определении мелких частичек костей в консервах из ливерной колбасы. Зинелль (Zum quantitativen Nachweis geringer Knochenmengen in Dosenleberwurst. Sinell Hans J.) Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7**, № 5—6, 61—63 (нем.)

В связи с обнаружением в консервах из ливерной колбасы мельчайших твердых частичек костей (10 μ в поперечнике) неправильной формы были испробованы методы их колич. определения. Приемлемые результаты получены двумя способами по Диллеру (Ztschr. Untersuch. Lebensmittel, 1941, **82**, 17). Образец консервов предварительно обезжиривают и обрабатывают KOH с последующим озолением, или определяют частицы костей седиментацией в CCl_4. Отмечается надежность результатов при одновременном пользовании обоими методами. А. Е.

67140. Облучение катодными лучами куриного мяса для продления сроков его хранения. Проктор, Никкерсон, Личчарделло (Cathode ray irradiation of chicken meat for the extension of shelf life. Proctor B. E., Nickerson J. T. R., Licciardello J. J.), Food Res., 1956, **21**, № 1, 11—20 (англ.)

Снятое с костей куриное мясо укупоривали в консервные банки, часть которых замораживали при —29°, другие закатывали в вакууме и третьи в атмосфере N_2. Некоторое кол-во образцов было предварительно обработано акцепторами свободных радикалов (мононатриевая соль глутаминовой к-ты, натриевая соль фумаровой и натриевая соль аскорбиновой к-т). Источником излучения высоковольтных катодных лучей был ускоритель Ван де Граафа (3 Мэв). Качеств. оценка мяса прозводилась дегустацией (20 человек) по девятибалловой системе. Определяли пероксидные числа, тиобарбитуровую к-ту и содержание свободных жирных к-т. Дозы стерилизации устанавливали по *Clostridium sporogenes*. Бактериологич. исследования (аэробы и анаэробы) велись по установленной методике. Незамороженные образцы облучали дозами 0,8 . 10^6 ф. э. р. или 2.10^6 ф. э. р. с последующим хранением первых при 2,2—4,4° и вторых при 20° в течение 6 недель. Замороженные образцы облучались и хранились в тех же условиях, но срок хранения был уменьшен до 4 недель. Кроме того были проведены опыты с различными дозами излучения для выяснения влияния дозы излучения на качество куриного мяса. Установлено значительное изменение вкуса куриного мяса при облучении его в атмосферном воздухе дозой $2{,}5 \cdot 10^6$ ф. э. р. Облучение дозой 2.10^6 ф. э. р. дало различные результаты, но в большинстве случаев не вызвало изменения качества мяса. Вакуум-упаковка, замораживание, обработка акцепторами свободных радикалов предупреждает изменение вкуса мяса при облучении в дозах $2 \cdot 10^6$ или $2{,}5 \cdot 10^6$ ф. э. р. В опытах с образцами куриного мяса, содержащими естественную микрофлору, практическая стерильность получена при дозе $2 \cdot 10^6$ ф. э. р. При облучении этой дозой не отмечено также значительного изменения pH, пероксидных чисел и свободных жирных к-т. Заметные изменения вкуса мяса установлены после 4 недель хранения при 2,2—4,4°. А. Е.

67141. Исследование консервов из ветчины после термостатной выдержки. Маевская, Турковский (Badania szynek w puszkach pozostałych po próbie termostatowej. Majewska D., Turkowski T.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 1, 17—19 (польск.)

Сравнительное бактериологич. исследование не установило разницы между консервированной ветчиной, прошедшей и не прошедшей термостатирования. Л. Ш.

67142. О содержании свободной воды и желе в консервах из ветчины. Прост (Badania nad wodnistością i występowaniem galarety w szynkach puszkowych. Prost Edmund), Med. weteryn., 1954, **10**, № 10, 592—597 (польск.; рез. русс., англ.)

Проведенными опытами установлено, что процентное содержание свободной воды и желе в консервах из ветчины зависит от способности мышечной ткани связывать воду, но не от общего содержания воды или от интенсивности окраски мышечной ткани. При увеличении водопоглотительной способности мяса, соответственно уменьшается кол-во желе в консервах, напр., при добавлении Na_2HPO_4, которое не изменяет pH ветчины и не ухудшает ее вкуса и запаха. Охлаждение ветчины тотчас же после копчения и вплоть до закатки снижает кол-во желе до ~2%. Л. Ш.

67143. Исследование мяса со смальцем. Хубер (Erfahrungen bei der Untersuchung von Schmalzfleisch. Huber Hans), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, **52**, № 3, 70—71 (нем.)

Анализ 16 образцов мяса со смальцем установил, что продукт хорошего качества содержит свинину и жир в соотношении 1 : 1; однако содержание жира и мяса в различных образцах колеблется в широких пределах. А. Е.

67144. Новый способ определения числа микроорганизмов на поверхности мяса и мясопродуктов. Лейстнер (Ein neues Verfahren zur Ermittlung des oberflächlichen Keimgehaltes bei Fleisch und Fleischwaren. Leistner L.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7**, № 1—2, 7—10 (нем.)

Описывается прибор, работающей частью которого является стальная пластинка (12 *см*²); прижимая ее к продукту, а затем к чашке с питательной средой, переносят микрофлору поверхности продукта на последнюю и затем производят определение колоний обычным путем. Определенное этим способом число бактерий находится в соотношении 1 : 4 к абс. числу жизнеспособных зародышей или спор. Приводится подробное описание и фото прибора и указания по пользованию им. А. Е.

67145. Об определении свежести мяса по содержанию аммиака в водном экстракте. Лауреску, Попа (Contribuţii la aprecierea prospeţimii cărnii de bovine, prin dozarea amoniacului in extractul apos. Laurescu Const., Popa Gavrilă), Rev. igienă, microbiol. si epidemiol., 1954, № 3, 81—88 (рум.)

На основании исследования образцов говядины и ее водн. экстракта в разных стадиях свежести предлагается установить следующие нормы для экстракта из свежего мяса: содержание NH_3 в *мг*% $\leqslant 7$, отношение $N/NH_3 \leqslant 40$, NH_3 в % к общему $N < 2{,}5$. А. М.

67146. Влияние отпотевания на стойкость яиц при хранении. Вильямс, Юн (The effect of sweating on keeping quality of shell eggs. Williams I. L., Yung F. D.), Food Res., 1955, **20**, № 3, 221—225 (англ.)

Для выяснения влияния отпотевания яиц на их качество при хранении было взято 1400 яиц свежей кладки от птиц одной породы, выращенных в одинаковых условиях, на одном корме. Часть яиц искусственно загрязнялась влажным куриным пометом. Чистые и загрязненные яйца разделены на 2 группы, из которых группа 1 выдерживалась 48 час. при 4,4°, после чего — 6 час. при 26,7° и 50% относительной влажности воздуха (отпотевала); группа 2 выдерживалась 48 час.

при 15,6° и затем 6 час. при 26,7° (не отпотевала). После этого яйца хранились 165—180 дней при т-рах от —1,1 до 7,7° и относительной влажности 60—90% и 42 дня при т-рах 23,9—29,4° и относительной влажности 50—60% (только незагрязненные). Установлено, что загрязненность не отразилась заметно на стойкости яиц при хранении. Отпотевание вредно отразилось на качестве яиц, хранившихся при т-рах 23,9—29,4° (20,08% несъедобных яиц против 8,33% из числа не отпотевавших), и привело к увеличению кол-ва микроорганизмов на поверхности яичной скорлупы. Н. Г.

67147. **Критическое рассмотрение случаев бактериальных пищевых отравлений, в частности, ботулизма, вызванного рыбой. Б е р е** (Kritische Betrachtungen über den Nachweis bakterieller Lebensmittelvergiftungen, insbesondere von Fischbotulismus. B e h r e A.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, 51, № 4, 117—120; № 5, 139—144; № 6, 163—168 (нем.)

Излагаются соображения по поводу диагностики ботулизма и причин, вызвавших отравление. Рассматривается случай отравления маринованной сельдью и оспаривается достоверность заключения Хармсена. См. РЖХим, 1956, 38150. А. Е.

67148. **Летучие кислоты, янтарная кислота и гистамин, как показатели порчи атлантического тунца** (*Euthynnus alleteratus*). **Х и л л и г** (Individual volatile acids, succinic acid, and histamine as indices of decomposition in atlantic «little tuna» (*Euthynnus alleteratus*). H i l l i g F r e d), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1954, 37, № 4, 927—931 (англ.)

Изучена возможность определения степени порчи рыбы *Euthynnus alleteratus* по содержанию в ней летучих к-т, $C_4H_6O_4$ и гистамина. Доброкачественная рыба была помещена на пол в помещении консервного з-да. Ежедневно исследовали ее внешний вид, запах и обливали водой для удаления слизи и во избежание подсушивания. Часть экземпляров была немедленно сварена и законсервирована обычным способом. На каждой органолептически определямой стадии порчи часть экземпляров варили и консервировали. Изучение прогрессирующего разложения рыбы показало, что содержание летучих к-т, янтарной к-ты и гистамина может служить показателем порчи рыбы, коррелируя со степенью развития процессов разложения. В среднем в процессе порчи рыбы, в условиях опыта, число летучих возрастало от 18—27 до 85—135, содержание муравьиной к-ты от следов до 21—35 *мг*/100 *г*, уксусной от 4—10 до 36—71 *мг*/100 *г*, пропионовой от 0 до 2—10 *мг*/100 *г*, масляной от 0 до 3—21 *мг*/100 *г*, янтарной от 2—5 до 37—73 *мг*/100 *г*, гистамина от следов до 42—88 *мг*/100 *г*. Г. Н.

67149. **Анализ контрольных данных копчения. К а е т а н о в и ч** (Analiza kontroli wedzenia. K a i e t a n o w i c z Z.), Gospod. rybna, 1955, 7, № 3, 18 (польск.)

Поскольку основным фактором, регулирующим ход копчения, является т-ра, а в то же время отдельные определения ее сами по себе не дают материала для руководства процессом, предложено каждому з-ду пользоваться диаграммами, на каждой из которых в координатах т-ры и времени вычерчена нормальная кривая, соответствующая для этого з-да режиму копчения данного сорта и величины рыбы. Замеряя т-ру и нанося данные на диаграмму, можно точно корректировать ход процесса. Л. Ш.

67150. **О прямом микроскопическом определении количества микроорганизмов для объективной оценки свежести морской рыбы. I. Сущность и техника подсчета. В и т ф о г е л ь** (Über ein direktes, mikroskopisches Keimzählverfahren als Hilfsmittel für die objektive Beurteilung des Frischezustandes von Seefischen. I. Wesen und Technik des Zählverfahrens. W i t t f o g e l H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, 7, № 1—2, 4—7 (нем.)

Рассмотрена возможность прямого микроскопич. подсчета микроорганизмов в качестве объективного критерия свежести рыбы. Применен модифицированный метод Брида (Zentralbl. Bakter., 1911, II, Orig. 30), основанный на определении кол-ва бактерий в единице объема жидкости. Известное кол-во смывной жидкости (от пробы рыбы) фиксируется и окрашивается на предметном стекле микроскопа, где и производится подсчет числа бактерий. Метод дает хорошие результаты, если кол-во бактерий в 1 *г* мышечной ткани рыб > 100 000. Отмечается быстрота определения и дается его подробное описание. А. Е.

67151. **Перспективы увлажнения табака под вакуумом. Л е о н ч и к Б. И.,** Табак, 1955, № 3, 32—34

67152. **Работа пневматической установки для раструски крошеного табака. П а ш к о в В. С.,** Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 12, 123—127

На эксперим. установке определена скорость витания различных фракций резаного табака. Найдено, что скорости витания склеек зависят от величины склейки, причем скорости витания мелких склеек заметно отличаются от более крупных; скорости витания пучков крошеного табака зависят от веса и площади их миделевого сечения; скорости витания пучков крошеного табака, содержащих склейки, меньше скорости витания отдельных крупных склеек. При изучении движения крошеного табака в восходящем токе воздуха установлено, что табак принимает скорость, меньшую по сравнению со скоростью транспортирующего воздуха на величину скорости витания табака; скорости движения различных пучков и волокон резаного табака в вертикальном восходящем потоке воздуха определенной скорости различны, соответственно разным их скоростям витания; разность скоростей различных агрегатов волокон создает среди них взаимные удары, а разность скоростей воздуха и табака приводит к дополнительному динамич. воздействию на пучки волокон. Это является причиной разрыхления табака, а также нежелательного измельчения волокон в пневматич. установках. Г. Д.

67153. **Анализ табачного дыма. Л е й с е р с о н** (The analysis of tobacco smoke. L e i s e r s o n L e e), Tobacc, 1955, 141, № 9, 22—23 (англ.)

Хроматографический анализ так называемого «никотина», определяемого в дыме, показывает, что он является сложной смесью ряда алкалоидов, а остаток после отгонки хлороформенного р-ра — смесью масел, к-т, смол и других в-в. Необходимо в отношении табачного дыма осуществить анализы не только на содержание в нем никотина и смол, но и других азотистых в-в, а также к-т, ароматич. в-в, фенолов, углеводов и спиртов, как это делается по хим. составу табака. Приведены данные хим. состава четырех типов табаков, опубликованные Американской табачной компанией, а также данные Венуша о хим. составе дыма сигарет. Г. Д.

67154. **Вредна ли сигаретная бумага для здоровья? П и р и к и** (Ist das Zigarettenpapier gesundheitsschädlich? P y r i k i C o n s t a n t i n), Lebensmittelindustrie, 1955, 2, № 12, 295 (нем.)

Сигаретная бумага состоит в основном из чистой целлюлозы, отбеленных волокон льна и конопли с добавлением до 25% наполнителей. Вес бумаги в сигарете ~0,04 *г*, а за вычетом наполнителей — 0,03 *г* целлюлозы. Это приводит к повышению содержания целлюлозы в сигарете (включая табак) на 3%, что

XUM

меньше обычных колебаний содержания целлюлозы в самом табаке. Газы, получающиеся при сгорании сигаретной бумаги, наряду с другими в-вами, содержат CO и CO_2. При хорошей горючести бумаги выделяемое ею кол-во ядовитой CO ничтожно. Кроме газообразных продуктов при сгорании сигареты, от ее бумаги получаются и в-ва твердо-жидкой консистенции, имеющие кислую р-цию и содержащие органич. к-ты, альдегиды, полифенолы и ацетон. Их общее кол-во $<0,005$ *г*. Поэтому можно считать, что сама сигаретная бумага сколько-нибудь существенно не повышает физиологич. действия, вызываемого курением табака. Г. Д.

67155. Антиокислительные свойства некоторых видов овощной муки. Д а т е (Antioxidant property of some legume flours. D a t e W. B.), Sci. and Culture, 1955, **21**, № 2, 106 (англ.)

Показано, что мука, полученная из некоторых сортов бобов, гороха и фасоли и ряда других растений (Dolichos lablab, Phaseolous radiatus, Phaseolus mungo, Cajanus indicus, Pisum sativum, Lens esculenta, Cicer arietinum), обладает антиокислительными свойствами и способствует лучшему сохранению кулинарных изделий, изготовленных с ее добавлением. Т. С.

67156. Паприка. П о р а ц ц и (Paprika — ancient and versatile spice. P o r a z z i M a r i o A.), Coffel and Tea Inds, 1954, **77**, № 5, 71—72 (англ.)

Краткие сведения по товароведению паприки и ввозу ее в США за 1935—1952 гг. из Испании, Чехословакии, Венгрии, Югославии и других стран. А. Е.

67157. О пряностях, применяемых в хлебопечении и кондитерском производстве. Ш у л ь ц е (Allerlei Backgewürze. Die Lagerung und Pflege der Gewürze. S c h u l z e W e r n e r), Monatsschr. Nährmittelind., Müll und Bäck., 1953, **5**, № 5, 135—137; № 6, 164—166; Dtsch. Müllerei und Bäckerei Z., 1953, **5**, № 7, 195—196; № 8, 221—222; № 9, 251—252; № 10, 279—280 (нем.)

Сведения по товароведению пряностей. А. Е.

67158. Ваниль в производстве кондитерских изделий, мороженого и напитков (Vanille in Konditoreiwaren und in der Süßwarenindustrie. **S c h W.**), Rev. internat. chocolat., 1955, **10**, № 11, 464—465 (нем.)

Краткие сведения о применении ванили в пищевой пром-сти, о ее происхождении и обработке. М. А.

67159. Альгин — универсальный улучшитель пищевых продуктов. Г и б с е н, Р о т (Algin versatile food improver. G i b s e n K. F., R o t h e L. B.), Food Engng, 1955, **27**, № 10, 87—89 (англ.)

При произ-ве пищевых продуктов: начинок, желе, глазури, сухих смесей для кексов, мороженого, сосисок, майонезов и др. применяются альгинаты в качестве загустителей, стабилизаторов, эмульгаторов и желеобразователей. При этом не изменяется и не маскируется вкус продукта. Наиболее широкое применение получил альгинат натрия, позволяющий получать р-ры различной вязкости при pH 4—11. Применяются также кальциевый, калиевый и аммониевый альгинаты. В последние годы в пром-сти и особенно при произ-ве кислых пищевых продуктов применяется пропиленгликолевый альгинат, способный давать водн. р-ры очень высокой вязкости и увеличивать устойчивость эмульсии типа М/В. Л. Т.

67160. Современные красящие и кроющие вещества и применение их в промышленности. Р а т р и (Industrial maintenance painting. R a t t r a y D o u g l a s), Canad. Bever. Rev., 1954, **24**, № 2, 35—36, 38 (англ.)

67161. К определению искусственных пищевых красителей. Часть II. Э й з е н б р а н д (Beitrag zum Nachweis von künstlichen Lebensmittelfarbstoffen. II. E i s e n b r a n d J.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, **50**, № 10, 248—250; № 11, 283—290 (нем.)

Для качеств. определения 18 красителей, признанных допустимыми для подкраски пищевых продуктов (лист А Германского научного общества), предложены методы разделения и идентификации и данные спектрального анализа, которые применяют после предварительно проведенных групповых р-ций на присутствие недопустимых красок. Часть I см. Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1951, **47**, 215. А. Е.

67162. Разъедание алюминиевых кастрюль водой, содержащей следы меди. Б р а й а н (The pitting of an aluminium porringer by copper-contaminated water. B r y a n J. M.), J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, № 6, 305—311 (англ.)

Установлено, что основной причиной разъедания алюминиевой посуды является наличие следов меди в воде, соли или в препаратах для чистки посуды. Отмечается более значительное разъедание поверхности алюминиевых кастрюль при варке в них овсяной каши в присутствии соли. Крахмал и другие коллоиды овсяной муки тормозят, но полностью не подавляют действия корродирующих веществ. А. Е.

67163. О контроле закатки консервных банок. Б р у н х о ф е р (O kontrole uzávěru konservových plechovek. B r u n h o f e r J i ř i), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 8, 407—409 (чеш.)

Контроль закатки консервных банок включает: 1. внешний осмотр; 2. определение размеров закатки и 3. разборку закупорки. Дано подробное описание различных методов закатки. Описан внешний вид правильной закатки, ее размеры, а также наиболее часто встречающиеся недостатки при закатке. Е. Ш.

67164. О проверке герметичности консервных банок на заводах. О л е р (Die Dosen-Dichtigkeitsprüfung in der Praxis des Fleischerei — Betriebes. O h l e r), Vieh-und Fleischwirtsch., 1956, № 1, 21 (нем.)

Отмечается значение герметичности банок при изготовлении стерилизованных консервов и приводится описание известного метода испытания их после стерилизации на герметичность в водяной ванне. А. Е.

67165. Стеклянная тара для плодоконсервной промышленности. Р а м, С е н (Glass containers for the fruit precervation industry. R a m A t m a, S e m S u d h i r), Centr. Glass and Geram. Res. Inst. Bull., 1954, **1**, № 2, 12—18 (англ.)

Рассматриваются требования, которым должна удовлетворять стеклотара, предназначенная для консервированных плодов. Показано, что интенсивность выщелачивания стеклотары водой, водн. р-рами, водяным паром зависит от т-ры, продолжительности воздействия и состояния поверхности. Стойкость стекла должна быть достаточной для сведения к минимуму разрушения поверхности и перехода в р-р SiO_2, CaO, MgO, Na_2O. К-ты фруктового сока нейтрализуют щелочь с образованием солей, конц-ия которых повышается при продолжительном хранении при высокой т-ре, что может вызывать образование хлопьевидного осадка, особенно при низком содержании сахара. Установлено, что одним из продуктов фотоокисления органич. соединений является формальдегид (J. Indian Chem. Soc., 1938, **15**, 321), являющийся хорошим консервантом, р-ция ускоряется УФ-облучением. Преобладание в стекле соединений закиси железа ограничивает прохождение ИК-лучей, а при преобладании соединений окиси железа задерживается большая часть УФ-лучей. Предполагается, что высокая проницаемость тары для ИК-лучей является одной из причин изменения окраски содержимого. Рассматривается прочность стеклотары в зависимости от формы и способа укупорки. Г. Н.

67166 К. Консервированные фрукты (без косточек). Организация, технология, хранение, заготовка для

XUM

экспорта. Пасаров, Витанов (Плодови пулпове. Организация, технология, съхранение, заготовка за износ. Пасаров Георги, Витанов Цветан (съст). София, ЦКС, 1955, 192 стр. с ил., 4 лв) (болг.)

67167 К. Электропастеризация молока. Виноградов Е. П. Харьков, Харьковск. ун-т, 1955, 154 стр., илл., 5 р.

67168 К. Плотность молока и ее колебания. Дебаст (La densité du lait et ses variations... Debaste Hubert. Thèse, Paris, 1953, 44 p., impr. de R. Foulon) (франц.)

67169 К. Таблицы и расчеты по технохимическому контролю на маслодельно-сыродельных заводах. Дуденков А. Я. М., Пищепромиздат, 1955, 96 стр. 2 р. 60 к.

67170 К. Технология мяса и мясных продуктов. Манербергер А. А., Миркин Е. Ю. (Technologia mięsa i produktów mięsnych. Manerberger A. A., Mirkin E. Ju. Tłum. z ros. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spożywcz., 1955, 377, 1 nlb. s., il., 33. 60 zl) (польск.)

67171 К. Производство бекона. Рыбицкий (Produkcja bekonów. Rybicki Jarema. Warszawa, Pol. Wydawn. Gospod., 1955, 181, 2 nlb. s., il., 9. 30 zł.) (польск.)

67172 Д. Сезонные изменения физико-химических констант и состава молочного жира. Гринене Е. К. Автореф. дисс. канд. техн. н. Лит. с.-х. акад. Каунас, 1956.

67173 Д. Получение белкового препарата из трески. Рехина Н. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. техн. ин-т рыб. пром-сти и х-ва, М., 1956

67174 П. Способ консервирования пищевых продуктов. Кауфман, Пауэрс, Талберт (Process for food preservation. Kaufman Vern F., Powers Myron, Talburt William F.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США, 2718470, 20.09.55.

Скоропортящиеся твердые пищевые продукты с большим содержанием воды подвергают частичной сушке до влажности 35—70%, затем закупоривают в банки и нагревают до т-ры, обеспечивающей стерилизацию продуктов. С. С.

67175 П. Обработка и частичное обезвоживание пищевых продуктов под вакуумом. Ривоч (Treatment and partial dehydration of foodstuffs under vacuum. Rivoche Eugene J.) Пат. США 2708636, 17.05.55

Твердые пищевые продукты подвергают в газовой среде при пониженном давлении диэлектрич. нагреванию такой интенсивности, что влага, находящаяся внутри продуктов, мгновенно превращается в пар и при выходе осуществляет бомбардирующее и разрушающее действие на клетки продукта, разрушая волокнистую структуру и размягчая пищевой продукт. Давление в зоне обработки соответствует т-ре кипения воды <95°, поэтому мгновенное превращение воды в пар происходит при достаточно низкой т-ре и не оказывает заметного влияния на витамины, красящие, вкусовые и ароматич. в-ва продукта. В. Г.

67176 П. Способы обработки пищевых и других органических продуктов. Данкли (Processes for the treatment of food and otner organic produce. Dunkley M. E.). Англ. пат. 715351, 15.09.54

Для предотвращения порчи, обусловленной деятельностью ферментов таких пищевых продуктов, как мясо, овощи, плоды, плодовые соки, пасты, животные и растительные жиры и масла, яйца, молочные продукты, зерно, мука, а также цветов, луковиц и люцерны, их обрабатывают газом, образующимся при неполном сгорании углеводорода, содержащего горючие газы; содержание свободного O_2 в нем должно быть $\leqslant 0,05$ об.%. Примерный состав газа: пары воды; 9,2% CO_2; 3,2% CO; 0,1% ацетилена; 0,1% олефинов; 0,6% парафинов; 1,6% H_2; 0,0% свободного O_2; 1,0% аргона и 84,2% N_2. Г. Н.

67177 П. Консервированные пищевые продукты (Preserved food preparations) [Colgate-Palmolive-Peet Co.]. Австрал. пат. 162430, 28.04.55

Патентуется пищевой продукт, содержащий углевод, способный сбраживаться под действием бактерий с образованием к-ты. Для торможения брожения в продукт вводят амид алифатич. аминокарбоновой к-ты, содержащей 2—6 атомов С. Г. Н.

67178 П. Обработка зерна. Мон, Далкуист (Grain handling. Moen Rolf, Dalquist Mark S.) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 506122 28.09.54

Зерно при перемешивании опрыскивают водно-масляной эмульсией, содержащей 2—8 вес.% (лучше ~4 вес.%) минер. масла. Кол-во эмульсии на зерне должно составлять ~1 вес.%; по другому варианту патента 0,02—0,08 вес.%. Е. П.

67179 П. Обработка длительно хранившегося риса для удаления запаха. Ямамото (輸入米の處理方法・山本三吉) Япон. пат. 1387, 26.02.55

Патентуется обработка риса рисовыми отрубями и пищевым маслом для удаления запаха. Рис, отруби и масло смешивают в соотношении 100 вес. ч. риса, 5—30 вес. ч. отрубей и 0,5—4 вес. ч. масла и помещают в плотно закрытый сосуд или бумажный мешок. Пример: 100 вес. ч. сырого риса, 10—15 вес. ч. рисовых отрубей и 1,5 вес. ч. кунжутного масла смешивают и помещают в закрытый сосуд. После 3 дней рис освобождают от отрубей на рисоочистительной машине. Время выдерживания риса в закрытом сосуде находится в обратной зависимости от т-ры воздуха и составляет 3—7 дней. В. Г.

67180 П. Способ приготовления предварительно подготовленного десерта. Паттерсон (Method of making preprepared dessert. Patterson Esther B.). Пат. США 2672422, 16.03.54

Патентуется способ приготовления десерта, состоящего из пудинга в виде основы и кекса, покрывающего пудинг, сверху которых имеется тонкая хрустящая корочка. Готовится взбитое тесто из сухой порошкообразной смеси пшеничной муки, шортенинга и разрыхлителей с добавлением молока. Тесто помещают в форму для выпечки и поверх него насыпают слой смеси сахара и сухого молока. Всю массу заливают слоем воды и выпекают до тех пор, пока вода проникнет до пудинга и вся масса превратится в кексообразный продукт. Л. Т.

67181 П. Производство карамельного колера высокой красящей силы. Клиленд, Шайвли (Manufacture of high tinctorial power caramel color and the resulting product. Cleland James E., Shively Lyman Reese) [Union Strach &Refining Co.]. Пат. США 2701768, 8.02.55

Готовят р-р карамельного колера, имеющего красящую силу 8—35 ед. Ловибонда и состоящего из окрашенных полимеров колл. характера и остатка некарамелизованных углеводов, и диализуют р-р через мембрану для отделения растворимых некарамелизованных углеводов. Для получения нового карамельного колера с красящей силой >40 ед. концентрируют р-р и добавляют в него углеводы из диффузата. В. Н.

67182 П. Новый калорийный пищевой продукт. Баррабан (Produit alimentaire énergitique nou-

veau. Barraban P.). Франц. пат. 1068489, 25.06.54 [Lait, 1955, 35, № 345—346, 345 (франц.)]

К «молочному варенью», полученному путем смешивания цельного или снятого молока с тростниковым или свекловичным сахаром, с последующим увариванием смеси до получения карамелизованной пастообразной массы, добавляют мальц-экстракт, некоторое кол-во растительного масла или животного жира, тертый миндаль или орехи. Полученную массу оформляют в виде бананов или каштанов. В. Г.

67183 П. Процесс изготовления продукта из земляного ореха. Мур (Process for making a peanut product. Moore Harold W.) Пат. США 2685519, 3.08.54

Очищ. сырые земляные орехи измельчают, добавляют к ним воду для образования теста, формуют последнее на отдельные тонкие куски и варят. Г. М.

67184 П. Обработка плодовых соков. Мисуми (Treatment for fruit juice. Misumi Tetsuo). Япон. пат. 1525, 23.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 1, 538 (англ.)]

Сок грейпфрута (10 *кг*) обрабатывают буферной к-той и солью, напр. яблочной к-той (8,68 *г*), яблочнокислым калием (11,52 *г*), лимонной к-той (98,9 *г*), лимоннокислым натрием (40,5 *г*), кислым виннокислым калием (12,5 *г*), янтарной к-той (12,76 *г*) и кислым янтарнокислым натрием (15,14 *г*). Воду удаляют вымораживанием, остаток концентрируют до получения экстракта, содержащего 44,9% воды, после чего смешивают его с 20 *г* *l*-аскорбиновой к-ты. В. Г.

67185 П. Производство «молочного варенья». Боскетти (Fabrication d'une confiture de lait. Boschetti P.). Франц. пат. 1045019, 23.11.53 [Lait, 1955, 35, № 341—342, 98 (франц.)]

«Молочное варенье» получают, погружая на 2,5 часа в кипящую жидкость жестяные банки со сгущенным молоком. Аналогичный продукт получают при уваривании молока и введении в его состав карамелизованного сахара. В. Г.

67186 П. Производство сыра из обезжиренного молока или пахты. Маэно (脱脂乳又はバターミルクよりチーズを製造する方法・前野正久) Япон. пат. 1341, 26.02.55

В обезжиренное молоко или пахту добавляют соответствующее кол-во пищевого животного или растительного жира (напр., арахисовое или кунжутное масло), нагревают и гомогенизируют под давл. ~ 105 *ат* до величины жировых шариков диам. 1—10 μ и охлаждают. Затем молоко заквашивают одним или несколькими видами молочнокислых бактерий (*Lactobacillus bulgaricus*, *Streptococcus lactis*) и свертывают при помощи сычужной закваски. Сгусток измельчают, нагревают до 32° и размешивают до выделения сыворотки. Сырное зерно укладывают в формы, прессуют, солят и парафинируют. Сыры созревают при т-ре 7—30° и нормальной влажности воздуха. В процессе приготовления сыра в обезжиренное молоко или в сырное зерно перед формовкой можно добавлять витамины A, B_1, B_2, B_{12}, D. Пример. 600 *кг* свежего обезжиренного молока нагревают до 55—60°, добавляют 18 *кг* кокосового масла, гомогенизируют под давл. 105 *ат*, охлаждают до 30° и вводят 3 *кг* закваски из *Streptococcus lactis*. После 30—40 мин. молочнокислого брожения добавляют 200—300 *см*³ сычужной закваски и через 30—50 мин. образуется сгусток. Последний мелко режут и при помешивании нагревают 2—3 часа. Сырное зерно формуют в виде низких цилиндров диам. 15—18 *см*, высотой 18—20 *см* и весом 5—6 *кг*, солят и, при необходимости, через 5—10 дней парафинируют. Сыр созревает ≥ 1 месяца при 15—20°. Затем удаляют парафин, измельчают сыр и плавят при 80—85°, при добавлении Na-сульфата или Na-цитрата до приобретения вязкой консистенции, затем продукт расфасовывают и охлаждают. В. Г.

67187 П. Метод обогащения витаминами плавленых сыров и изделий из них путем ультрафиолетового облучения. Крафт (Verfahren zur Anreicherung von Vitaminen in Schmelzkäse und Käsezubereitungen durch ultraviolette Bestrahlung. Krafft Walter). Пат. ФРГ 929413, 27.06.55

Для обогащения витаминами A и D плавленых сыров расплавленную сырную массу и добавленные для улучшения ее состава и вкусовых качеств сливки, молоко или масло облучают кварцевой лампой при непрерывном перемешивании в воронке разливочного аппарата. Е. Ж.

67188 П. Способ изготовления плавленых сыров с поверхностным засевом плесеней (Procédé de fabrication de fromages fondus ensemencés superficiellement de moisissures) [Fromageries X. et Rentz R.] Франц. пат. 1044183, 16.11.53 [Lait., 1955, № 341—342, 97—98 (франц.)].

После приготовления плавленых сыров по обычному способу, как только они приобрели достаточную консистенцию, их вынимают из форм, производят засев поверхности сыров опрыскиванием р-ром, содержащим споры плесеней, напр., *Penicillium candidum* и др. или же путем погружения сыров в такой же р-р. После этого сыры кладут на решетки в помещение с кондиционированным воздухом, в условиях, наиболее благоприятных для развития этих плесеней. Б. З.

67189 П. Способ обработки мясных продуктов. Дрейпер (Method of processing meat products. Draper Donald R.), Пат. США 2708635, 17.05.55

Мясные продукты обертывают фабричной тканью, обладающей теплоизоляционными свойствами, и быстро замораживают при низких т-рах. Замороженные продукты погружают в жидкий воск для получения на ткани дополнительного защитного покрытия. В. Г.

67190 П. Метод производства сосисок без оболочки. Льюс (Method of producing skinless frankfurters. Luce Stewart B.) [Swift and Co.]. Пат. США 2698801, 4.01.55

Мясной фарш заключают в нерастворимую в воде кишечную оболочку и разделяют на ряд батонов, стягивая лигатурой из карбоксиметилированной целлюлозы. Батоны нагревают для варки и расслабления лигатуры, после чего их освобождают от оболочки. Г. Л.

67191 П. Производство заменителя яиц (Producing egg substitute) [Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization]. Австрал. пат. 162623, 12.05.55

Для произ-ва заменителя яиц, применяемого для приготовления бисквитов, пирожных и т. п., обезжиренное молоко или р-р молочного белка обрабатывают в-вом, удаляющим Ca в кислой среде (pH <7), и затем повышают pH смеси >7. Т. Р.

67192 П. Способ повышения экстрактивности чая. Фогт (Verfahren zur Steigerung der Ausgiebigkeit von Tee. Vogt Karl). Пат. ФРГ, 872309, 8.08.55

К чайному листу добавляют небольшое кол-во углеводов, после чего повторно ферментируют и сушат. Этот способ обработки повышает на 30% выход экстрактивных в-в при заварке чая, позволяет использовать отходы произ-ва — высевки и чайную пыль. Пример: доставленный обычным способом чайный лист увлажняют из распылителей 10—15%-ным водн. р-ром углеводов, ферментируют 10 час. при 80—100°, после чего опять сушат. Вследствие происходящей карамелизации усиливается выщелачивание ценных в-в чая при заварке чая по сравнению с чаем из листьев, скрученных на роллерах. В. Г.

XUM

67193 П. Состав вещества и метод для предупреждения порчи пищевых продуктов. Франдсен (Composición de materia y método de retardar la descomposición de alimentos. Frandsen Lawrence) [Washington Lab., Inc.]. Мексик. пат. 55646, 21.07.55
Бактериостатическая и фунгицидная жидкость для предупреждения порчи пищевых продуктов состоит из малеиновой к-ты, борной к-ты и Na-бензоата в соотношении 3—5—9 : 1—4 : 4—8 ч., растворенных в ⩽32 ч воды. Б. А.

67194 П. Добавочные смеси для пищевых продуктов. Фир (Fortifying mixtures for foods. Fear Ernest D.). Канад. пат. 511950, 19.04.55
Стандартная добавочная смесь состоит из равных кол-в соевого порошка и сахара, к которым добавлены минер. в-ва молока в таком составе и соотношении, в каких они встречаются в цельном молоке, в кол-ве, необходимом для снижения естественной кислотности смеси до pH ~7. С. С.

67195 П. Способ применения защитного покрытия (Process for applying protective coverings) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 715366, 15.09.54
Патентуется способ упаковки пищевых продуктов, напр. кур, в полиэтиленовый пакет или иное покрытие из полиэтиленовой пленки толщиной 0,04—0,13 *мм*. Из тары, с заключенным в ней продуктом, удаляют воздух, запечатывают ее и погружают в жидкость (напр., водн. р-р NaCl, $CaCl_2$ или NH_4Cl или смесь воды с глицерином) с т-рой ⩾105° и ⩽125°, при этом оболочка дает усадку, плотно облегая продукт. Г. Н.

67196 П. Упаковка для вареного замороженного пищевого продукта. Фишер (Precooked frozen food package. Fisher Jacob) Пат. США 2674536, 06.04.54
Упаковка представляет открытый лоток с фланцем по краям, изготовленный из тонкого негнущегося легкого металла. Замороженный продукт, который можно подогреть перед употреблением, помещают в лоток и закрывают последний листом тонкой металлич. фольги. Свободный край фольги заходит за фланец лотка. Т. Л.

67197 П. Способ упаковки вязких пищевых продуктов. Пайенсон (Method for packaging viscous food preparations. Pyenson Harry) [Development Research, Inc.]. Пат. США 2723200, 8.11.55
Патентуется способ упаковки вязких продуктов под давлением без доступа воздуха. Сосуд, снабженный вентилем, частично заполняют продуктом под давлением; из незаполненной части сосуда выкачивают воздух; в образовавшуюся пустоту под давлением вводят азот и закрывают вентиль. С. С.

См. также: Общие вопр.: анализ продуктов 18777Бх; консервирование 65638; коррозия оборуд. 67292; лаки для конс. банок 66715; мытье тары 66822. Мукомольное произ-во: анализы зерна 67433; 19612Бх, 19613Бх; замачивание зерна 65912; хранение муки 67463; 19571Бх; техника безопасн. 67463. Хранение и переработка плодов и овощей: хранение 65620; 19619Бх; биохим. процессы 19615Бх; пищевая ценность продукции 19617Бх, 19618Бх, 19621Бх; сточные воды 65934. Мясоперерабатывающая пром-сть: пищевая ценность 19620Бх; сточные воды 65932. Молоко 19093Бх 19563Бх, 19599Бх. Масло, анализ 67440

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

67198. Ежегодный съезд Ассоциации британских химиков кожевенной промышленности, проходивший в Лидсе 23—24 сентября. — (Assemblée annuelle de l'association anglaise des chimistes des industries du cuir 23 et 24 septembre Leeds.—), Rev. techn. inds cuir, 1955, **47**, № 11, 251—252 (франц.)

67199. Объединение исследований в области кожевенного и обувного производства. Вудроф (The integration of leather and shoe research. Woodroffe F. W.), Australas. Leather Trades Rev., 1955, 41, № 616, 5, 7—8, 11—12, 15—16, 19 (англ.)
См. РжХим, 1956, 27713.

67200. Микроскопическое исследование изменений структуры шкур, консервированных тузлуком. Бём (Příspěvek ke studiu mirkoskopických změn kůže solené v laku. Böhm Rudolf), Sbor. Vysoké školy zeměd. a Lesne fak. Brno, 1955, **В 3**, № 2, 89—92 (чеш.; рез. русс., нем.)
Произведено микроскопич. исследование структуры тяжелых шкур крупного рогатого скота, законсервированной тузлуком, в сопоставлении со структурой исходной парной шкуры и шкуры, законсервированной сухим посолом. Вид срезов тузлукованной шкуры под микроскопом не соответствует большой потере веса, которая была установлена при 18-часовом тузлуковании. Сетчатый слой дермы мокросоленой шкуры после 18-часового тузлукования мало отличается под микроскопом от дермы парной шкуры. Только после дополнительного подсола сухой солью в штабеле дерма тузлукованной шкуры приобретает под микроскопом вид мокросоленого сырья. В качестве одного из показателей при микроскопич. исследовании срезов шкур принимается измерение промежутков между пучками коллагеновых волокон. М. Л.

67201. Кожи для перчаток из шкур молодых свиней. Кшивицкая (Skóry rękawiczkowe z surowca młodych świń. Krzywicka Alicja), Przegl. skórzany, 1954, 9, № 12, 270—272 (польск.)
Приводится методика обработки и окраски шкур молодых свиней при изготовлении кож для перчаток. Даны практические указания по проведению процесса. К. З.

67202. Проблемы подготовительных операций в производстве краснодубных шорноседельных и галантерейных кож. Гнамм (Probleme der Wasserverkstatt bei der Herstellung von lohgarem Vachettenleder. Gnamm H.), Leder, 1955, **6**, № 11, 265—271, diskuss. 271—275 (нем.)
Процессы отмочи и золения имеют основное значение для получения необходимого гриффа и степени стойкости кожи. Для получения мягкой обивочной кожи нужно дополнительное золение; при этом отдушистость не играет такой роли, как в других видах кожи. Плотность разных видов кожи и спилков можно регулировать в дублении и отделке. Большое значение для свойств кожи имеет мягчение, которое можно легче всего регулировать применительно к виду кожи. Предъистория консервированной шкуры играет большую, трудно контролируемую роль в отмочно-зольных операциях. М. Л.

67203. Дубление кож для низа обуви в противоточном шнековом аппарате. Метелкин А. И., Легкая пром-сть, 1956, № 1, 24—26
Аппарат для дубления и промывки кож для низа обуви без промежуточного слива рабочей жидкости представляет собой вращающийся цилиндр, внутри которого укреплена винтообразная перегородка (шнек), образующая отдельные секции и служащая для перемещения кож в направлении продольной оси аппарата при его вращении. Все секции, за исключением крайних, соединены между собой переточными трубками. Рабочая жидкость движется навстречу полуфабрикату. Аппарат вращается реверсивно в ту и другую стороны на 190—200°. Для испытания аппарата в нем об-

работали 10 партий кож в половинках. Контрольные половинки обрабатывали по обычной методике. Приводится подробное описание режима работы на аппарате. Продолжительность дубления и промывки — 72 часа. По органолептич. оценке опытные кожи соответствовали контрольным. Опытные кожи оказались на 1—3% меньше по толщине и на 3—4% больше по площади, по сравнению с контрольными. Использование аппарата улучшает санитарно-гигиенические условия труда, повышает культуру произ-ва и производительность труда, позволяет автоматизировать управление процессами и получать более однородную продукцию. И. Э.

67204. **Повышение потоустойчивости стелечной кожи. Грасман, Штадлер** (Weitere versuche zur verbesserung der Schweißbeständigkeit von Brandsohlen. Graßman W., Stadler P.), Leder, 1956, **7**, № 1, 8—13 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучена потоустойчивость стелечных кож и методы ее повышения. Додубливание кож, дубленных синтетич. или лигносульфоновыми дубителями, катионными дубителями увеличивает устойчивость к действию щел. р-ров пота. Хорошей потоустойчивостью отличаются кожи растительного дубления, додубленные дубителями на основе меламина или дициандиамида. Перед додубливанием следует удалить промывкой избыток синтетич. или растительного дубителя. Для получения хороших результатов применяют ~10% катионного дубителя от отжатого веса при малом жидкостном коэффициенте. Физ.-мех. свойства кож от указанной обработки не ухудшаются. Содержание вымываемых снижается. Начало см. РЖХим, 1955, 36371. И. Э.

67205. **Дубление юфтовых и шорно-седельных кож дубильными растворами с большим содержанием «ротанина». Родзевич, Крафт** (Garbowanie skór juchtowych i blankowych przy zastosowaniu brzeczek o wysokiej zawartości Rotanin. Rodziewicz O., Kraft J.), Przegl. skórzany, 1954, **9**, № 12, Biul. Inst. Przemyslu Skorzanego, 21—24 (польск.)

Проведены полупроизводственные опыты по выяснению возможности замены при дублении юфтовых и шорно-седельных кож импортных растительных дубителей синтетич. дубителями ротанинами, вырабатываемыми в Польше. При дублении 3 партий юфтовых кож в состав дубильного р-ра входило 20, 33 и 50% ротанина и при дублении 4 партий шорно-седельных кож — 50 и 100% ротанина. Описаны рецептура и полученные результаты. Показано, что частичная замена растительных дубителей ротанином Р не ухудшает качества продукции, но дубление чистым ротанином оказалось неудовлетворительным. Частичное применение ротанинов может значительно сократить расход растительных дубителей при дублении юфтовых и шорно-седельных кож. К. З.

67206. **Хром-растительная кожа типа юфти. Шамбар, Жюльен** (Vachettes en huile de tannage semichrome. Chambard P., Jullien I.), Bull. Assoc. franc. chimistes inds cuir., 1955, **17**, № 6—8, 121—128 (франц.)

Производились опыты произ-ва кожи типа юфти методом хромового дубления с растительным додубливанием. Нейтр-ция в одной серии опытов производилась $NaHCO_3$, в другой гексаметафосфатом, в третьей смесью $NaHCO_3$ и гипосульфита. Додубливание производили сульфитированным экстрактом квебрахо, смягченным каштановым экстрактом и смесью последнего с сульфитцеллюлозным экстрактом. Жирование производили смесью сала, моэллона и рыбьего жира. Отмечается, что прочность полученной кожи на надрыв редко достигает 6 *кг/мм* толщины, требуемых технич. условиями; растительное додубливание снижает pH вытяжки из хром-растительной кожи. Повышение кол-ва растительных таннидов приводит к уменьшению содержания жира и прочности на надрыв. И. Э.

67207. **Свойства и применение синтетических дубителей. Хейден, Плаппер** (Moderne Harzgerbstoffe, ihre Eigenschaften und Anwendung. Heyden R., Plapper J.), Leder, 1955, **6**, № 9, 215—219 (нем.)

Обзор по вопросу о применении для дубления синтетич. смол (мочевино- и меламинометилольных соединений, катионных и анионных дициандиамидных соединений, а также новых продуктов фирмы Бёме — разных марок препарата «дразил». Библ. 14 назв. И. Э.

67208. **Роль буферных соединений при хромовом дублении. Крассовский** (Rola związków buforowych w garbowaniu chromowym. Krassowski Bolesław), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 5, 102—107 (польск.)

Дана общая характеристика буферных р-ров и обсуждена возможность и целесообразность их использования при однованном хромовом дублении. Приведены данные о маскирующих анионах, их влиянии на структуру хромовых комплексов и применении в разных стадиях дубления. К. З.

67209. **Дубление с применением соединений кремния. II. Дзержавский** (Garbowanie przy użyciu związków krzemu. II. Dzierżawski Jerzy), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 1, 11—14 (польск.)

Обзор теоретич. работ и патентов по дублению кож с применением соединений кремния. Библ. 24 назв. Начало см. РЖХим., 1956, 38228. К. З.

67210. **Получение белой свиной кожи формальдегидного дубления. Егоркин Н. И., Мамедов М. А.,** Сб. науч. работ Ленингр. ин-та сов. торговли, 1955, № 8, 144—152

См. РЖХим, 1956, 21259

67211. **Меламиноформальдегидное дубление. Мамедов** (Меламинформалдехидно дъбене. Мамедов М. А.), Лека промишленост, 1956, **5**, № 1, 33—34 (болг.)

РЖХим, 1956, 14828.

67212. **Сушка кож внаклейку на стекле. Глузман Г. М.** (製革工業中的貼板乾燥法. 格路士曼 Г. М.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 2, 85—86 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 21265

67213. **Нанесение искусственного лицевого слоя на кожи из шкур. овец. Бурде** (Nakładanie sztucznego lica na skóry baranie. Burdé Roger), Przegl. skórzany, 1954, **9**, № 11, 255—256 (польск.)

Отмечены преимущества одежных кож из шкур овец с искусств. лицевым слоем. Кратко описываются основные способы нанесения искусств. лицевого слоя с применением: а) латекса (бутадиенового или хлоропренового), б) нитроцеллюлозных покрывных красок, в) смесей латекса и покрывных красок. Даны практические указания по промышленному применению этих способов; особенно подчеркивается важность хорошей шлифовки и обезжиривания кожи до ее окраски. К. З.

67214. **Ошибки, допускаемые при определении числа продуба. Пшибыльская** (Niektóre błędy popełniane przy oznaczaniu stopnia wygarbowania. Przybylska Zofia), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 2, Biul. Inst. przemysłu skorzanego, 3—4 (польск.)

В исследовательских работах и экспертизах, где тщательность выполнения анализа имеет решающее значение, надо непосредственно определять небелковый азот, а полученные результаты вычитать из общего азота, полученного при определении содержания гольевого в-ва. При обычных лабор. анализах кож растительного и растительно-синтанового дубления поправку надо вводить, если число продуба ниже уста-

XUM

новленной нормы. В остальных случаях поправку можно не учитывать. При анализе кож, додубленных с применением ротанина М, поправку надо вводить для частичного уменьшения ошибки определения, так как в произ-ве ротанинов производится нейтр-ция аммиаком и в дубитель вводится до 4—6% азота, считая на сухое в-во. М. Л.

67215. Особые требования к верхней коже в производстве обуви. Райт (The special requirements of upper leather in the shoe factory. Wright P. F.), Australas. Leather Trades Rev., 1955, **51**, № 618, 11, 12, 14 (англ.)

Обычные дефекты лицевого слоя кожи (К), вызванные укусами насекомых или нанесенные механически, могут быть исправлены отделкой смолами. На покрытие может наноситься рисунок. Низкие т-ры ухудшают качество К, особенно при длительном воздействии. Солнечный свет вызывает выцветание К. Для удаления пятен и жира с поверхности К используются в-ва, которые не разрушают отделку К. Для придания водонепроницаемости применяется нанесение смол на поверхность К. Существенными в оценке качества К является ее устойчивость к истиранию, а также к отслаиванию покрывной пленки. С. Б.

67216. Измерение теплот смачивания кожи. Миттон, Мохинни (Measurement of the heats of wetting of leather. Mitton R. G., Mawhinney R. J.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1955, **39**, № 7, 206—216 (англ.)

Калориметрическим методом определяли теплоты смачивания хромовых и краснодубных кож, а также гольевого порошка. Приведены результаты определения и расчета интегральной и дифференциальной теплот смачивания для указанных видов кож при исходной влажности их от 0 до 40%. Установлено, что интегральная теплота смачивания хромовой кожи больше, чем краснодубной. Обсуждается механизм связывания воды кожей. И. Э.

67217. Термическое расширение кожи. Миттон (The thermal expansion of leathers. Mitton R. G.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1955, **39**, № 9, 276—285 (англ.)

Проведены измерения коэфф. линейного расширения (КЛР) полос кожи хромового, хром-растительного и чисто растительного методов дубления. Для кожи в сухом состоянии значения КЛР составляли соответственно 27, 30 и 29 × 10^{-6} на 1°. КЛР влажной кожи растительного дубления повышается примерно на 50%, но для кож хромового и комбинированного дубления КЛР в зависимости от содержания влаги меняется очень мало. Доказано, что термич. расширение краснодубной кожи согласуется с данными об осевом коэфф. расширения волокон растительного дубления. Введены также КЛР в направлении, поперечном к оси волокна. В результате согревания кожаных изделий (напр., обуви) получается незначительное расширение, не имеющее практического значения. Однако нагревание может вызвать изменения в содержании влаги, что, в свою очередь, обусловит значительные изменения размеров изделия. М. Л.

67218. Об истираемости подошвенной кожи. Кшивицкий (O ścieralności skór podeszwowych. Krzywicki Edward), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 9, 206—210 (польск.)

Износ правильно выработанной подошвенной кожи толщиной свыше 5 *мм* должен в нормальных условиях носки обуви составлять 25—30 дней на 1 *мм* толщины. Рассмотрены основные причины повышенной истираемости подошвенной кожи, вырабатываемой кожзаводами Польши. Повышенная истираемость кожи в значительной степени определяется чрезмерным насыщением внешних слоев кожи дубителем при обработке в барабанах. Равномерное распределение таннидов по слоям и небольшая промывка наружных слоев кожи придает ей эластичность, прочность к истиранию и снижает намокаемость. М. Л.

67219. Изучение структуры и проницаемости кожи.— (Research on leather... its structure and permeability.—), Industr. Labs., 1955, **6**, № 7, 92—94 (англ.)

Краткое изложение работ Национального бюро стандартов США по определению размеров и распределению пор различных размеров в коже. Отмечаются также работы по импрегнированию кожи кремнийорганич. соединениями (сильфлекс) и р-рами каучука и других полимеров. Описан прибор для определения водопромокаемости при одновременном многократном изгибании образца кожи. И. Э.

67220. Очистка растительных таннидов. Филакьоне, Гаррис, Лувизи (Purification of vegetable tannins. Filachione E. M., Harris E. H., Jr, Luvisi F. P.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1955, **50**, № 6, 301—308 (англ.)

Выяснено, что метилэтилкетон (87,4%), насыщ. водой (12,6%), является хорошим органич. р-рителем для очистки таннидов. При экстракции метилэтилкетоном из водн. р-ра мимозы, гемлока, канегры, квебрахо, сульфитированного квебрахо, миробаланов, галловых орешков была достигнута доброкачественность (ДК) таннидов 88—95%. Экстракты меньшей ДК (70—80%) получились из диви-диви и гамбира. Высокий выход таннидов (80—97%) получен из канегры, миробаланов и гамбира. Средний выход (40—65%)— из мимозы, квебрахо, сульфитированного квебрахо, диви-диви и гемлока, небольшой выход (ниже 20%)— из валонеи, каштана, мангрове, катеху. Применение метилэтилкетона, насыщ. водой, дает также довольно хорошие результаты при извлечении таннидов из растительных дубильных материалов. М. Л.

67221. Древесные и кустарниковые виды — источники дубильных экстрактов. Христосков (Дървесни и храстови видове — източници на дъбилни екстракти. Христосков Н. Г.), Техника, 1954, **3**, № 12, 17—20 (болг.)

Рассмотрены основные виды растительного сырья для получения дубильных в-в (ДВ): 1) ель (ДВ до 18,8% в коре, доброкачественность до 56); для переработки годится кора сплавных стволов, т. к. при длительном (до 2 мес.) пребывании в воде нетанниды вымываются; 2) дуб, летний, зимний и белый (ДВ 7—10,5% в коре, иногда и больше, но при длительном хранении коры падает); 3) каштан (ДВ — 12,5% в коре, 8,7% в древесине); 4) ива (ДВ до 14,9% в коре, пригодна для твердых и мягких кож, обычно смешивается с еловым экстрактом в отношении 25 : 75—40 : 60); 5) береза (ДВ 15% в коре, 8—10% в листьях и побегах, придает коже красивый, светлый цвет); 6) лиственница (ДВ 10—15% в коре, по качеству выше еловых); 7) скумпия (ДВ 15—20% в листьях; в древесине и корнях содержатся желтые красители для кожи) 8) сумах по содержанию ДВ равен скумпии. Рассмотрены также условия произрастания всех этих видов. З. Б.

67222. *Radix Rumicis nydrolapathi* **— местное сырье, содержащее дубильные вещества. Ольшевский, Баньковский** (*Radix Rumicis nydrolapathi*, jako krajowy surowiec garbnikowy. Olszewski L., Bańkowski Cz.), Acta polon. pharmac., 1955, **12**, № 2, 121—127 (польск.; рез. русс., англ.)

Приведены лабор. исследования *Radix Rumicis nydrolapathi* (щавель дикорастущий) на содержание в нем дубильных в-в. Высушенный при 40° образец имел влажность 10,22% и зольность 2,98% Показано, что корни растения содержат сахара редуцирующего 3,02% и сахара нередуцирующего 9,98% (после гидро-

лиза соляной к-той). Спиртовой р-р дубильного в-ва этого корня при облучении кварцевой лампой дает характерную желто-зеленую флуоресценцию. При экстрагировании сухого корня в аппарате Коха при различных т-рах найдено, что при 50° извлекается 13,40% дубильных в-в, при 60—100° 18,95% и при 100° 27,83%. Эти дубильные в-ва принадлежат к пирокатехиновой и пирогалловой группам. Отмечается, что исследованное растение является богатым местным сырьем для получения дубильных веществ. К. З.

67223. Природные дубильные материалы Восточного Пакистана. Часть II. Дубильный материал горан. Халик, Ахмед (Indigenous tanning materials of E. Pakistan. Part II — Goran as a tanning material. Khalique M. A., Ahmed Mofizud-Din), J. Soc. Leather Trades Chemists, 1955, **39**, № 5, 150—152 (англ.)

Проведено дубление обеззоленного голья (3% борной к-ты) экстрактом коры горана (*Ceriops roxburghiana*), который имеется в изобилии в Восточном Пакистане. Кора горана содержит 31,5% таннидов при влажности 11%. Полученная кожа была хорошего качества, физ-мех. показатели (кажущийся и истинный уд. вес, предел прочности при растяжении и т-ра сваривания) не отличались от показателей кож, выдубленных экстрактом мимозы. Недостатком является красный цвет кожи, но соответствующим подбором условий можно уменьшить интенсивность окраски. Часть I см. РЖХим, 1956, 38239. Р. К.

67224. Исследование влияния продолжительности хранения альбумин-казеинового клея на его клеющую способность. Любович, Внук (Badania nad wpływem okresu przechowywania kleju albuminowo-kazeinowego na jego siłę wiązania. Lubowicz J., Wnuk M.), Sylwan, 1954, **98**, № 6, 529—534 (польск.)

Приготовленный клей содержал (в *г*): альбумина 644, казеина 644, воды (20°) 8584, извести 128; его вязкость 1,72° Е; склеивались пластинки березовой фанеры; поскольку клей при хранении загустевал, то параллельно велись опыты склеивания с разбавлением клея водой до начальной его вязкости. Приготовленный клей хранился 1, 3, 6, 12, 24 и 48 час. Показано, что время хранения клея (до 48 час.) как при его разбавлении водой, так и без разбавления не сказывается заметно на механич. прочности склеенного шва, но этот вывод должен быть проверен в заводских условиях. Высшая водостойкость была у клея (не разбавленного водой) через 12 час. после его приготовления. К. З.

67225 П. Процесс мягчения голья (Procédé pour le mordançage des peaux animales) [Oesterreichische Stickstoffwerke A.-G.]. Франц. пат. 1097131, 29.06.55 [Rev. techn. inds. cuir., 1955, **47**, № 9, 211 (франц.)]

Для мягчения голья предложено применение к-т производных меркаптанов, напр. тиогликолевой к-ты, или их солей. Эти препараты выделяют из шкуры значительные кол-ва глобулина, не задевая при этом самой коллагеновой ткани и не разрушая шкуры. Кол-во применяемого реагента — 0,5—5% от веса шкуры и изменяется в зависимости от типа шкуры и от степени желаемого воздействия. При обработке свободной к-той ее вводят в кол-ве 0,5—3%, а в случае солей ~5%. Обрабатывать можно при обычных или несколько повышенных т-рах, что определяется степенью устойчивости шкуры после золения, обеззолки, нейтрализации и обезволашивания. Можно также добавлять гликолевую к-ту или одну из ее солей в ванну для отмоки или золения, но в этих случаях кол-ва добавленных реагентов должны быть уменьшены. Е. Л.

67226 П. Способ улучшения отделки кож водными покрывными красками. Отто (Verfahren zum Schönen der Zurichtung von Leder mit wasserlöslichen Deckfarben. Otto Gerhard) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 925851, 31.03.55.

При покрывном крашении кож к покрывным краскам добавляют водорастворимые красители (напр. анионные азокрасители) для получения более ярких окрасок. Такая добавка снижает устойчивость покрытия к мокрому трению. Вместо этих красителей рекомендуется применять их комплексные соединения с металлами, напр. хромом или медью. В этом случае водостойкость покрытия не снижается или снижается значительно меньше. Пример: на лицевую поверхность окрашенной хромовой козлины наносят покрывную краску, содержащую в 1 *л* воды: 24,0 *г* казеина, 4,2 *г* буры, 12,0 *г* ализаринового масла, 38,0 *г* красной окиси железа, 8,0 *г* комплексного хромового соединения азокрасителя из диазотированной *п*-аминосульфосалициловой к-ты и резорцина. После нанесения покрытие фиксируют обычным образом. И. Э.

67227 П. Способ получения продуктов распада белковых веществ (пептидов). Грунов (Verfahren zur Herstellung von peptidartigen Eiweissabbauprodukten. Grunow Hubert) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 927929, 20.05.55

Белковые в-ва или продукты их технич. переработки обрабатывают в водн. суспензии при повышенной т-ре или иногда при повышенном давлении ароматич. сульфокислотами или продуктами сульфирования ароматич. углеводородов, замещ. одной или несколькими алифатич. боковыми цепями, содержащими от 3 до 18 атомов С. Пример: в 400 *г* конц. H_2SO_4 (60° Bé) вводят постепенно при перемешивании при т-ре 35—40° 128 *г* нафталина. Одновременно по каплям приливают 150 *г* изобутилового спирта. Затем в течение $^1/_2$ часа доводят т-ру до 100° и перемешивают при этой т-ре еще 1 час, прекращают перемешивание и дают отстояться в течение некоторого времени. Через час образуется 2 слоя. Нижний состоит из серной к-ты, верхний из диизобутилнафталинсульфоновой к-ты с примесью серной к-ты. Нижний слой удаляют. Гидролиз белковых в-в производят следующим образом: в 4 *л* воды суспензируют 1000 *г* хромовых стружек, добавляют 150 *г* полученного продукта сульфирования и при перемешивании постепенно доводят до кипения. Через $^1/_2$ часа отходы кожи переходят в р-р; смесь нагревают еще 2 часа; добавляют известь; отфильтровывают $CaSO_4$. К фильтрату добавляют 100 *г* Na_2CO_3, нагревают до кипения и отфильтровывают образовавшийся $CaCO_3$. Прозрачный фильтрат, содержащий натриевые соли продуктов распада белка и диизобутилнафталинсульфоновой к-ты, упаривают до 30° Bé. И. Э.

См. также: Сточные воды кожевенного произ-ва 65935

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

67228. Промышленное использование продуктов деления. Робертс (Industrial utilisation of fission products. Roberts R.) Discovery, 1956, **17**, № 1, 29—35 (англ.)

Указаны некоторые возможные применения продуктов деления: для улучшения свойств катализаторов полимеров, транзисторов, для инициирования цепных р-ций и для стерилизации. Подсчитано, что в 1956 г. будет потребляться в энергетич. реакторах 3,5 *т* U^{235} в год. Приведена схема произ-ва Cs^{137} и Sr^{90}. В. Ш.

67229. Оценка катализатора для каталитического сжигания. Терк (Catalytic combustion evaluation of catalysts. Turk Amos), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1954, **15**, № 2, 119—123 (англ.)

XUM

Результаты исследования катализаторов, применяемых при каталитич. окислении для очистки воздуха от содержащихся в нем различных примесей и для дезодорации. Дана характеристика катализаторов и условия процесса. Катализаторы — окислы металлов и Pt на Al_2O_3 применялись в таблетированном и гранулированном виде. Воздух искусственно загрязнялся различными продуктами: метилэтилкетоном, его смесями с крезолом и масляной к-той, изопропиловым спиртом, толуолом, лигроином и смесью толуола с крезолом и масляной к-той. Приводится описание установки для испытаний гранулированных катализаторов. А. Ч.

67230. **Изменение свойств грунтов с помощью химических препаратов. Майклс** (Altering soil properties with chemicals. Michaels Alan S.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2230—2231 (англ.)

Вступительная статья к симпозиуму по стабилизации грунтов с помощью хим. препаратов. Указаны основные этапы в развитии этой области и перспективы дальнейшей исследовательской работы. И. С.

67231. **Сбыт химических реактивов для стабилизации грунтов. Афлек** (Marketing chemicals for soil stabilization. Affleck J. G.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2232—2234 (англ.)

На примере нового препарата для цементирования песчаных грунтов «Стабилизатора AM-955», выпускаемого фирмой American Cyanamid Co. (США), автор описывает пути организации сбыта хим. реактивов для изменения свойств грунтов в гражданском строительстве. И. С.

67232. **Гражданская техника нуждается в химических препаратах для обработки грунтов. Лам** (Civil engineering need for soil chemicals. Lambe T. William), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2234—2239 (англ.)

В гражданском строительстве, дорожном строительстве и других отраслях техники в США ощущается острая потребность в хим. препаратах для изменения свойств грунтов: увеличения или уменьшения прочности, уменьшения влагопоглощения, уменьшения проницаемости грунта, увеличения морозостойкости и т. п. Применение хим. реактивов в этих случаях экономически целесообразно, если потребное кол-во их $<1\%$ от сухого веса грунта и стоимость <22 центов за *кг*. Библ. 20 назв. И. С.

67233. **Смешение химических реактивов с грунтом. Смит** (Mixing chemicals with soil. Smith Julian C.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2240—2244 (англ.)

Для стабилизации грунта (Г) необходимо тщательное перемешивание его с соответствующими хим. реактивами. Значительно худшие результаты полевых испытаний сравнительно с лабор. пробами, как правило, связаны с недостаточной однородностью смесей. В качестве критерия однородности предложено применять коэфф. смешивания *R*, который определяется как отношение стандартного отклонения анализов на содержание добавляемого реактива в ряде проб, взятых из различных мест образца до смешения, к стандартному отклонению после смешения. Показано, что прочность обработанного Г пропорциональна *R*. Для хорошего перемешивания обычно необходимы выемка Г, перемешивание и последующая укладка смеси. Описаны различные стационарные и движущиеся установки для перемешивания Г производительностью до 500 *т/час*, и приведены данные по испытанию их с определением *R* с помощью радиоактивных индикаторов. Для тонкодисперсных Г рекомендуются стационарные установки с предварительным дроблением и сортировкой. Для илистых и глинистых Г наилучшим оказался смеситель с возвратно-поступательным конвейером. Библ. 6 назв. И. С.

67234. **Стабилизаторы грунта для уменьшения утечки в оросительных каналах и водоемах. Лауриցен** (Soil stabilizers for seepage control in irrigation canals and reservoirs. Lauritzen C. W.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2245—2248 (англ.)

Выпускаемый фирмой American Cyanamid Co (США), стабилизатор AM-955 (I) представляет собой продукт, полимеризующийся с образованием геля в водн. р-ре, содержащем катализатор $(NH_4)_2S_2O_8$ и активатор $(Na_2S_2O_3)$. Изучено влияние различных факторов на гелеобразование I и на прочность облицовки для оросительных каналов, получаемой смешением I и суглинистой почвы. Показано, что полимеризация I ускоряется в контакте с металлами, а также с в-вами, поглощающими влагу — фильтровальной бумагой, тканью, асбестом. Стекло и пластмассы не влияют на полимеризацию. Гелеобразование ускоряется при пропускании электрич. тока. Для хорошей стабилизации грунта достаточная конц-ия I в р-ре 10%, катализатора и активатора по 5% к весу I. При пропитывании суглинка сверху необходимо кол-во р-ра не менее 34% от веса почвы, при перемешивании грунта с р-ром 20 вес.%. Для илистых грунтов достаточно 12% р-ра при конц-ии катализатора 20% и активатора 20—40%. Получены удовлетворительные результаты на опытных участках оросительных каналов, облицованных приготовленной в бетономешалке смесью грунта с р-ром I. И. С.

67235. **Стабилизация грунтов с помощью инжекции. Гнедингер** (Soil stabilization by injection techniques. Gnaedinger John P.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2249—2253 (англ.)

Стабилизаторы грунтов: AM-955 (акриламидметиленбисакриламид), акрилат кальция и др., в ряде случаев целесообразно использовать, нагнетая их р-ры в скважины в грунте. Приведены примеры такого применения стабилизаторов для уменьшения фильтрации влаги в подземные сооружения, при возведении туннелей и кессонов, для уменьшения фильтрации через основания плотин, для закупорки водопроницаемых пластов при бурении нефтяных скважин. И. С.

67236. **Влияние алифатических четвертичных аммониевых солей жирного ряда на физические свойства некоторых грунтов. Гросси, Вулси** (Effect of fatty quaternary ammonium salts on physical properties of certain soils. Grossi Frank X., Wolsey John L.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2253—2258 (англ.)

Описанным ранее (Joder R. E., J. Amer. Soc. Agron., 1936, **28**, 337) методом изучено влияние четвертичных аммониевых солей на агрегацию ряда образцов илистых и суглинистых грунтов (Г). Наиболее эффективными являются амины с двумя неразветвленными углеводородными цепями C_{18}. Диметилдиоктадециламмонийхлорид (I) вызывает 100%-ную агрегацию уже при конц-ии р-ра 0,1% и кол-ве I 0,1% к весу Г. В отличие от сополимера винилацетата и малеинового ангидрида, также вызывающего агрегацию Г, I сохраняет свое действие после нескольких циклов высушивания, измельчения и повторного суспендирования Г. Прибавление электролита конц-ии 0,2% и изменение pH в пределах 2,7—8,0 не ослабляет агрегации; бо́льшие конц-ии электролитов, напр. 1% NH_4Cl, и увеличение pH выше 8,0 уменьшают эффективность I. Действие I связано с адсорбцией его на колл. частицах Г: гидрофильная группа катиона I адсорбируется на частице, и оставшаяся углеводородная цепь гидрофобизирует поверхность частицы. При pH $>8,0$ адсорбция I уменьшается из-за конкуренции катионов металлов и образования комплексов катионов I с катионами кремне-

вой к-ты. Почва, обработанная **I**, не обладает капиллярностью, мало набухает в воде. Прочность образцов обработанного Г уменьшается при поглощении до 15% воды, а затем остается постоянной; для необработанного Г в этих же условиях — прочность быстро падает. И. С.

67237. Акрилаты двухвалентных металлов. Гопкинс (Acrylate salts of divalent metals. Hopkins Robert P.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2258—2265 (англ.)

Изучены свойства акрилатов Ca (**I**), Mg, Zn и Ba и образуемых ими полимеров. Растворимость **I** в воде при 24° 44 *г*/100 *г*; **I** растворим в глицерине, гликоле, формамиде, диэтиламине, нерастворим в алифатич. и ароматич. углеводородах. Т-ра замерзания водн. р-ра **I**: 5%-ного —1,67°, 30%-ного —12,2°; плотность 30%-ного р-ра 1,130, вязкость ≈6 *спуаз* при 24°. **I** полимеризуется в водн. р-ре, содержащем перекисный катализатор, напр. $(NH_4)_2S_2O_8$, и активатор — $Na_2S_2O_3$. Скорость полимеризации растет с ростом конц-ии **I**, кол-ва катализатора и с повышением т-ры. При конц-ии **I** меньше 4—5% уже не образуется нормальный каучукоподобный полимер. При слишком высокой т-ре (для **I** выше 110°, для акрилатов Zn и Ba выше 24—30°) получаются не каучукоподобные, а пастообразные полимеры, что связано с различием областей растворимости мономера в воде и воды в полимере. Полимер **I** нерастворим в ацетоне, спирте, этилацетате, толуоле и газолине; под действием к-т и щелочей гидролизуется; р-ры солей обменивают катион и дегидратируют полимер. Полимер-**I** обладает гидропластич. свойствами. Растворимость воды в полимере-**I** уменьшается с ростом т-ры от 2 до 50°. При испытании на изгиб при 24° и 55% относительной влажности модуль упругости поли-**I** $4{,}42 \cdot 10^4$ *кг/см*², сопротивление на изгиб 1000±230 *кг/см*². При повышении т-ры выше 42° уменьшается пластичность и растет твердость полимера-**I** и полиакрилатов Mg, Zn и Ba — эти материалы можно считать «обратно термогидропластичными». Полимер **I**, выдержанный до равновесного набухания в воде при 24° и содержащий 50% воды, пластичен в интервале от —35 до +65° и хрупок выше и ниже этого интервала. Во влажном состоянии прочность на разрыв полиакрилатов Mg, Ca, Zn и Ba равна, соответственно 2,7; 2,8; 67; 64 *кг/см*². Измерена прочность грунтов, обработанных р-рами **I**. Поглощение воды грунтом растет с увеличением содержания **I**. Обсуждаются возможные области применения **I**. И. С.

67238. Соотношение почвы и воды в грунте, стабилизированном акрилатом кальция. Меньё, Вильямсон, Гопкинс (Soil-water relationships in calcium acrylate stabilized soil. Meunier Vincent C., Williamson Gordon J., Hopkins Robert P.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2265—2269 (англ.)

Измерены поглощение воды и прочность на разрыв в сухом и влажном состоянии для образцов грунта, обработанного акрилатом. Для выбора состава проб, изображения и интерпретации результатов использованы треугольные диаграммы системы грунт — акрилат — вода. Содержание воды в набухшем до равновесия грунте растет с увеличением содержания акрилата и с уменьшением исходного содержания влаги. И. С.

67239. Сульфат алюминия и сульфаты железа как вспомогательные вещества при стабилизации грунтов битумами. Ханкок (Aluminum sulfate and iron sulfates as auxiliaries in bituminous stabilization of soils. Hancock C. Kinney), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2269—2275 (англ.)

Изучено действие сульфата Al и сульфатов Fe^{2+} и Fe^{3+} на прочность ряда образцов весьма гидрофильных грунтов, стабилизированных препарированным битумом. Для 7 образцов (из 9 взятых) стандартное испытание показывает 2—10-кратное увеличение несущей способности при применении 0,5—2% солей и уменьшение поглощения влаги грунтом. Действие солей Al и Fe^{2+} связано с уменьшением гидрофильности и увеличением «асфальтофильности» частиц грунта и соответствующим усилением сцепления между битумом и частицами. Одни соли, без битума, не обладают стабилизирующими свойствами. Действие сульфата Fe^{2+} объясняется окислением Fe^{2+} кислородом воздуха. Возможно применение как сухих солей, так и их р-ров; в последнем случае легче осуществить перемешивание. Использование солей Al и Fe как добавок при битумировании грунтов в дорожном строительстве позволяет сократить расход битума и в ряде случаев экономически выгоднее, чем применение гравия. И. С.

67240. Перспективы применения химических препаратов для обработки грунтов.— (Future prospects of chemicals for soil-treatment.—), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2279—2281 (англ.)

Заключительный обзор на симпозиуме по применению хим. препаратов для стабилизации грунтов. И. С.

67241. Промышленная неорганическая химия. Флуоресцентные вещества. Исино, Тамура (無機工業化學. 螢光物質. 石野 俊夫, 田村英雄), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 12, 10—13 (япон.)

Обзор за 1954 г. Библ. 30 назв. Н. Ш.

67242. Применение гидразина в зеркальном производстве. Уэйн (Hydrazine- its use in mirror making. Wein Samuel), Glass Ind., 1955, **36**, № 8, 413—416, 442 (англ.)

Гидразин и его соединения применяются в качестве восстановителей при серебрении зеркал. Для зеркального произ-ва применяется $(NH_2)_2H_2SO_4$. Приведено большое число рецептов на основе гидразина и описаны способы приготовления р-ров. Библ. 32 назв. С. И.

67243 П. Активный порошок двуокиси кремния. Уагнер (Reactive silica powder. Wagner George H.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2705222, 29.03.55

Поверхность порошков SiO_2 (с высокой уд. поверхностью), получаемых сжиганием соединений Si ($SiCl_4$, $Si(C_2H_5O)_4$, хлорсиланы), покрывают приблизительно мономолекулярным слоем в-ва с высокой реакционной способностью. Вес слоя составляет 8—20% от общего веса порошка. Слой состоит из $(HSiO_{3/2})_n$ или $(H_2SiO)_n$, получаемых соответственно при гидролизе $RSiCl_3$ или R_2SiCl_2. Порошок получает свойство невосприимчивости к воде, усиливающееся при алкилировании его поверхности. Он обладает хим. активной поверхностью и применяется для получения активных Ag-катализаторов и водоустойчивых смазок. В. Ш.

67244 П. Частицы силикагеля (Silica gel particles) [Universal Oil Products Co.]. Австрал. пат. 164794, 8.09.55

Способ получения частиц силикагеля состоит в образовании золя кремнезема, содержащего силикат щел. металла (**I**), гексаметилентетрамин (**II**) (весовое отношение **II** : **I** составляет от 0,02 : 1 до 0,25 : 1), воду (**III**) (весовое отношение **III** : **I** составляет 5 : 1 ÷ 20 : 1) и к-ту в кол-ве, необходимом для доведения pH золя до 4—5. Затем гидрозоль превращают в частицы геля. Н. Ш.

67245 П. Процессы реактивации адсорбентов (Absorbent reactivation processes) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 718523, 17.11.54

Для реактивации адсорбентов (А), особенно древесного угля, используемого в циклах адсорбция — десорбция для выделения из смеси углеводородов фракции с числом атомов С 1—3, загрязненный деактиватором (Д) А пропускают сверху через 3 (или 2) зоны реактивации (ЗР) с последовательно увеличивающимися т-рами, А в этих зонах располагается на перфорированных тарелках. Снизу вверх движется горячий газ, поддерживающий А в псевдоожиженном состоянии. Большая часть А (60—80%) удаляется из средней ЗР, остальная часть А проходит через нижнюю ЗР (с наиболее высокой т-рой) и присоединяется к основной части А. Газ — реактиватор с т-рой 1093—1370° (может употребляться пар) — подводится сверху твердых разделяющих на секции пластин, а загрязненный газ вместе с Д удаляется снизу этих пластин, тем самым устраняется внутренняя рециркуляция удаленного Д. Нагревание ЗР может осуществляться электрич. током, а А отбираться более, чем из одной ЗР. Процесс может выполняться с А в псевдоожиженном состоянии или же в виде твердого слоя, медленно опускающегося вниз. В. Ш.

67246 П. Способ получения катионообменника из твердых, содержащих углерод материалов. Гудкоп (Sätt att framställa katjonbytarmaterial av fasta kolhaltiga material. Goedkoop M. L.) [De Directie van de Staatsmijnen in Limburg, Handelend voor en en namens den Staat der Nederlanden], Швед. пат. 151099, 16.08.55

Исходный материал нагревают при 80—450° в O_2 или газе, содержащем O_2, полученный продукт суспендируют в щел. жидкости. Эту суспензию нагревают и после гидролиза отделяют от жидкости. К. Г.

67247 П. Люминесцентный материал (Luminescent material) [Thorn Electrical industries Ltd]. Австрал. пат. 165376, 13.10.55

Искусственный люминесцентный материал содержит борат Mg, активированный титаном. Причем отношения элементов: Mg, Ti и B, присутствующих в материале в виде окислов, составляют (в % от веса люминесцентного материала): MgO 50—85, TiO_2 5—40 и BO_2 2—27. В. Б.

67248 П. Искусственный светящийся состав. Надь, Менде, Газда (Künstlicher Leuchtstoff. Nagy Elemér, Mende László, Gazda István). [Fa. Egyesült Izzólámpa és Villamossági Részvénytársaság]. Пат. ФРГ 933645, 29.09.55

Патентуется гомог. люминофор основного состава $M_5(AO_4)_3Z$ (I) или M_2AO_4Z (II), где M — один (или более) щел.-зем. металл; A соответствует P + As + не менее одного из элементов Sb, Bi или V; Z — один (или более) галогенов или OH и SH, причем кол-во As [и (или) Sb, и (или) Bi, и (или) V] $\geqslant$ 4 мол.% A. Люминофор активирован Mn, Zn, Ag или редкоземельными металлами. Допускается отклонение от стехиометрич. состава I и II менее чем на десятые доли процента; содержание окислов щел. металлов $\leqslant$0,01%. Кристаллич. структура I соответствует апатиту, II — вагнериту. Пример: в кварцевом сосуде смешивают (в *г*): фосфата Ca 133,9, безводн. $CaCl_2$ 7,6, CaF_2 5,35, Sb_2O_3 5,5, окиси As 8,3 и фосфата Mn 2,4, прокаливают 45 мин. при 900—1100°, еще раз перемешивают и снова прокаливают 35 мин., промывают горячей дистилл. водой; полученный порошок высушивают при 100—280° и измельчают до 8 μ. Состав дает хорошее свечение в зеленой области. М. А.

67249 П. Электролюминофоры. Батлер, Хомер (Electroluminescent phosphors. Butler Keith H., Homer Horace H.) [Sylvania Electric Products Inc.]. Пат. США 2728730, 27.12.55

Для получения электролюминофора (Э) на основе ZnS, содержащего в виде загрязнения H_2S, выделяющегося при нагревании, добавляют некоторое кол-во хлоридов и ведут процесс приготовления Э следующим образом: смешивают ZnS с активаторами, взятыми (в активационном кол-ве) в виде тонкого порошка — соединениями Pb (карбонаты, окислы или сульфаты) и Cu (сульфиды или окислы). Для предотвращения образования PbS обжиг смеси производят при т-ре выше т-ры выделения H_2S из смеси, но ниже т-ры выделения из нее $PbCl_2$, при этом быстро промывают прокаливаемую смесь потоком инертного газа (для удаления H_2S), а затем прокаливают смесь при 938° и охлаждают полученный Э в токе инертного газа. Активаторы берут в кол-ве 0,02 моля Cu и 0,08 моля Pb на 1 моль Zn. Рекомендуется прокаливание проводить в кварцевой трубке (внутренним диам. 63,5 *мм*) при пропускании инертного газа (N_2, Ar, Ne и т. п.) со скоростью 0,6 *л/мин*. Состав смеси (в *г*): ZnS 1850 (ZnS содержит $\sim$ 3,15% $ZnCl_2$), ZnO 81, CuO 1,4 и $PbCO_3$ 21,6. Охлажденный продукт кипятят в 5%-ном р-ре CH_3COOH (для удаления избытка ZnO), дважды промывают 0,5%-ным р-ром CH_3COOH и дистилл. водой. Полученный Э обладает значительно увеличенной яркостью электролюминесценции. В М.

67250 П. Светящийся экран из люминофора в стекле. Хашли (Fluorescent screen of a phosphor in glass. Hushley Walter J.) [Westinghouse Electric Corp.]. Канад. пат. 514717, 12.07.55

Экран на пластинке из натриево-известкового стекла получают нагреванием на ней до 680° в течение $^1/_2$ часа слоя смеси равных частей ZnS и особого стекла, состоящего из (вес.%): SiO_2 20, Al_2O_3 3, MgO 2, B_2O_3 65, Li_2O 2, Na_2O 5 и K_2O 3. При этом частицы люминофора вплавляются в слой стекла. Для получения светящегося экрана на основе ZnS, $BaPb(SO_4)_2$, $CaWO_4$ и $CdWO_4$ применяют другой состав стекла, содержащий (в %): окислов и фторидов Li, Na, K 5—15, SiO_2 10—25, B_2O_3 55—80, MgO 0—6 и Al_2O_3 2—12. Б. Г.

См. также: Катализаторы 64528, 64529

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

67251. Коррозия и защита от нее. Вернер (Korrosion und Korrosions-Schutz. Werner Max), Umschau, 1955, 55, № 6, 171—173 (нем.)

Изложены основные принципы электрохим. коррозии металлов, в частности, протекающей вследствие неравномерной аэрации. Приведены примеры процессов образования и разрушения защитных пленок на некоторых деталях различных промышленных установок; разбирается влияние этих процессов на коррозионную стойкость металлов. Е. М.

67252. Снижение убытков от коррозии в Канаде. Годард (Reducing the cost of corrosion in Canada. Godard H. P.), East Metals Rev., 1956, 9, № 2, 189—191 (англ.)

Общие положения по коррозии металлов. М. К.

67253. Увеличивающаяся важность изучения коррозии. Тернер (The increasing importance of corrosion studies. Turner T. Henry), Corros. Prevent. and Control., 1956, 3, № 1, 29, 42 (англ.)

Указывается на важность усиления борьбы с корро-

зией металлов в современных условиях, когда ежегодная мировая выплавка стали достигла 230 млн. *т*. Р. А.

67254. Значение стандартизации металлических покрытий для защиты от коррозии. Морисее (Comment la normalisation peut servir de guide pour la protection contre la corrosion par revêtements métalliques. Morisset P.), Corros. et anti-corros., 1956, **4**, № 1, 22—35 (франц.)

Доклад, прочитанный во французском Доме химии по вопросам нормализации металлич. покрытий. Критически рассматриваются французские стандарты на гальванич. Ni-, Cu + Ni-, Cr-, Zn-, Cd-покрытия, анодное оксидирование Al и его сплавов, Zn-, Al- и Pb-покрытия, нанесенные методом распыления, а также горячие Zn-покрытия. Дана оценка стандартных методов ускоренных коррозионных испытаний покрытий, стандартов по терминологии и нормализация деталей, подлежащих защите. Предлагается классификация условий эксплуатации защищенных деталей из Fe, Cu и его сплавов, Zn и его сплавов, Al и его сплавов с рекомендациями видов и толщины покрытий для каждого случая, а также даны таблицы с рекомендуемыми видами и толщинами покрытия для деталей самолетов и автомашин. Я. М.

67255. Коррозия, вызванная неоднородностью структуры котельной стали. Муфтич, Ямницкий (Korozije uslijed nehomogene kristalne strukture kotlovskog lima. Muftic, Jamnicki), Elektroprivreda, 1955, **8**, № 6, 379—380 (серб.)

Рассмотрен случай коррозии локомобиля, котел которого подвергся сильному разрушению, в особенности в зоне огневого нагрева. Предполагают, что это имело место вследствие неправильной термич. обработки металла. Другими причинами коррозии в теплосиловом оборудовании является повышенное содержание O_2 в питательной воде и неоднородность стали, приводящей к возникновению гальванич. элементов. Считают, что наиболее эффективной мерой борьбы с коррозией является хим. декарбонизация воды и поддержание надлежащей щелочности котловой воды. И. К.

67256. Изучение поверхности электрода. Часть 2. Окисная пленка на алюминии. II. Муракава (電極の表面狀態に關する研究. 第 2 報. アルミニウムの酸化皮膜. (その 2). 村川享男), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 1, 18—23 (япон.; рез. англ.)

В предыдущем сообщении (РЖХим, 1956, 43867) описывался способ обнаружения дефектов окисной пленки на электрополированном Al, состоящий в электроосаждении Cu на исследуемой поверхности из р-ра $CuSO_4$. Этот способ использовался также для исследования других искусств. пленок на Al (анодные пленки, пленки, применяемые в электролитич. конденсаторах). Кроме того, в процессе анодирования Al проводилось непрерывное микроскопич. наблюдение за выделением пузырьков кислорода. Обнаружено, что мелкие частички Cu катодно осаждаются преимущественно по границам зерен основного металла, пузырьки кислорода при анодировании также выделяются на границах зерен. Это обстоятельство указывает на то, что по границам зерен окисная пленки несовершенна и имеет различные дефекты (поры, трещины). По мнению авторов, причиной дефектов окисной пленки по границам зерен является наличие там различных примесей и главным образом Fe. Метод обнаружения дефектов в окисной пленке, состоящий в катодной поляризации образцов в р-ре $CuSO_4$, является более подходящим и полезным, чем метод наблюдения за процессом образования пузырьков кислорода на поверхности Al в процессе его анодирования. П. Щ.

67257. Исследование ускоренного окисления жаростойких сталей, обусловленное ванадием. Монкман, Грант (An investigation of accelerated oxidation of heat resistant metals due to vanadium. Monkman Forest C., Grant Nicholas J.), Corrosion, 1953, **9**, № 12, 460—466 (англ.)

Исследование окислов различных металлов показало, что CaO, MgO и NiO заметно повышают т-ру плавления золы, содержащей 60% V_2O_5, в связи с чем они могут служить средством борьбы с ускоренным окислением нержавеющих сталей. При т-рах ниже т-ры плавления V_2O_5 наличие Na_2SO_4 в топливе (содержащем V) способствует окислению этих сталей, поскольку образует с V_2O_5 жидкую фазу, но при т-рах выше т-ры плавления V_2O_5 Na_2SO_4 тормозит окисление. Хим. анализом и методом диффракции рентгеновских лучей установлено, что окалина, образующаяся в процессе окисления нержавеющей стали марки 347, находящейся в контакте с жидкой V_2O_5, имеет высшую степень окисления и высокое содержание V. На границе раздела образуется соединение, соответствующее ф-ле MVO_4. Ниже определенного крит. парц. давления O_2 ускоренного окисления стали не происходит. И. Л.

67258. Ускорение усталостного разрушения металлов в условиях, способствующих их коррозии. Дадли, Мак-Кетта (How corrosion causes fatique failures. Dudley William G., McKetta John J.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 10, 141—142 (англ.)

Приводится несколько примеров разрушения металлич. деталей вследствие коррозионной усталости и рассматриваются некоторые закономерности этого процесса и методы борьбы с ним. И. Л.

67259. Истирание и коррозия при трении. Барнетт (Fretting and fretting corrosion. Barnett R. S.), Canad. Mach. and Manufact. News, 1956, **66**, № 12, 308, 310, 312, 314, 316 (англ.)

Обзор по вопросам механизма процесса коррозии при трении, способов дифференциации продуктов коррозии в стальных изделиях при трении от продуктов обычной коррозии, влияния смазочных материалов и спец. присадок к ним на коррозию при трении и влияния ряда других факторов (величина нагрузки, качество обработки поверхности и тщательность подгонки трущихся поверхностей, твердость, условия переменной нагрузки, амплитуда движения, коэфф. трения, окружающая т-ра, влажность и др.). И. Л.

67260. Борьба с коррозией при трении. Уотерхаус (The prevention of fretting corrosion. Waterhouse R. B.), Corros. Prevent. and Control, 1956, **3**, № 3, 37—39 (англ.)

Обзор по вопросам борьбы с коррозией при трении с точки зрения уменьшения коэфф. трения, повышения износостойкости, исключения возможности воздействия атмосферы и разделения соприкасающихся поверхностей. Указывается, что универсального средства борьбы с коррозией при трении не существует, поэтому в каждом отдельном случае следует находить самостоятельное решение. И. Л.

67261. К вопросу о коррозии под напряжением гомогенно смешанных кристаллов. IV. Изменение прочности системы медь — золото и медь — цинк при воздействии ртути и химических агентов. Граф, Клатте (Zum Problem der Spannungskorrosion homogener Mischkristalle. IV. Das Festigkeitsverhalten von Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristallen unter Einwirkung von Quecksilber und chemischen Agenzien. Graf Ludwig, Klatte Heinrich), Z. Metallkunde, 1955, **46**, № 9, 673—680 (нем.)

В условиях растягивающей нагрузки гомогенно твердые р-ры, напр. Cu-Au- и Cu-Zn-сплавы, при одновременном воздействии Hg показывают потерю механич.

прочности, достигая максимума при 50 ат.% благородного компонента. Чистые металлы при прочих равных условиях не теряют своей механич. прочности. Хим. агенты оказывают аналогичное действие, ограничиваемое, однако, неблагородным компонентом системы твердых р-ров; максим. эффект для образцов под напряжением здесь достигается при 20—25 ат.%, а при 50 ат.% — вновь исчезает. Длительное воздействие Hg при комнатной т-ре на ненапряженные образцы не вызывает снижения прочности сплава, если перед испытанием образцов на разрыв Hg с них удалена. Напротив, хим. агенты вызывают межкристаллитную коррозию по границам зерен. Это неизвестное ранее свойство поведения сплава по границам зерен названо «эффектом смешанных кристаллов». Указанный эффект объясняет появление коррозии под напряжением гомог. твердых р-ров, невозможной без повышенной корродируемости участков по границам зерен. Исключительно быстрое образование трещин в растягиваемых образцах под действием Hg или хим. агентов объясняется тем, что агрессивное в-во на «дне» трещины всегда соприкасается с пластически деформируемым («текущим») материалом, реакционная способность (активность) которого сильно повышена. Развитие трещины при этом идет со значительным ускорением, так как на дне ее быстро возрастают напряжения в материале, а при расширении разрыва в трещину засасывается свежий коррозионный агент. Этим явлением дается объяснение образованию межкристаллитных трещин при коррозии под напряжением. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 21316. А. М.

67262. Новые металлы для химической промышленности. Бунгардт (Neuere metallische Werskstoffe für die chemische Industrie. Bungardt K.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 3, 214—219 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор ряда новых металлов и сплавов, применяемых в хим. пром-сти США. В частности, в последнее время выпускаются аустенитные Cr-Ni-стали с очень малым содержанием C (максимально 0,03%) марок Carpenter 20 и Stainless 20 состава (в %): C 0,07, Cr 20, Ni 29, Mo 3 и Cu 4, применяющиеся главным образом для H_2SO_4; вследствие некоторой дефицитности в США Ni часть его в Cr-Ni-сталях начали заменять Mn и N. Новая марка указанной стали AISI № 201 имеет состав (в %): C<0,15, Cr 17, Ni 4,5, Mn 6,5, N<0,25, а в стали марки AISI № 202 содержится Ni 5 и Mn 9. В самое последнее время под маркой AISI № 204 ELC выпущена нержавеющая сталь для хим. пром-сти состава (в %): C 0,03, Cr 18, Ni 4,5, Mn 10, N < 0,25. Под общим обозначением Hastelloy в США выпущены новые Ni-Mo-сплавы для спец. назначений под №№ 1, 2, 3, 4. Так, напр., сплав № 3 имеет хим. состав (в %): C<0,10, Cr 16,5, Mo 17, Ni 60, Fe 5, 5, а сплав № 4: C<0,10, Cr 22, Mo 6,5, Ni 46, Fe 22, Ta/Nb 2,2; применяются они главным образом для к-т HCl и H_2SO_4 высоких конц-ий и при высоких т-рах. В качестве высокожароупорной и водородоустойчивой стали под давлением рекомендуется аустенитная Cr-Ni-Mo-сталь с Nb и с добавками V и N. Имеются указания об испытании новой марки улучшенной 12%-ной Cr-стали для тех же целей, легированной Mo, V, W. Указывается также, что хотя опыт широкого внедрения Ti и его сплавов в машиностроении еще недостаточен, однако уже имеются некоторые данные об эффективности применения Ti в хим. машиностроении. П. Ф.

67263. Использование металлов в химической промышленности. Пастонези (Considerazioni sull impiego dei materiali metallici e sulla corrosione nell industria chimica. Pastonesi G.), Metallurgia ital., 1954, **46**, Suppl. al № 5, 37—41 (итал.)

См. РЖХим, 1955, 28040.

67264. Исследование коррозии металлов в электролитах, содержащих сероводород. Томашов Н. Д., Федотова (Валиулина) А. З. Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, 1955, № 5, 140—152

Исследовано 18 различных материалов (армко-железо, чугун, легированный 1,29% Cr, чугун с повышенным содержанием кремния, модифицированный чугун, серый чугун, чугун со сфероидальным графитом, кремнистый чугун, хромистый чугун, медистая сталь, сталь 12 Х 5М, сталь Х-17, низколегированная сталь, сталь, легированная Cr и Ni, Al, сплав АМц, дуралюмин, Cu и Zn) на коррозионную стойкость в 0,5 н. NaCl в атмосфере, содержащей 2% H_2S и для сравнения — в атмосфере чистого воздуха. 1. Для армко-железа, низколегированных сталей и чугунов, а также Cu и Zn скорость коррозии в присутствии сероводорода возрастает примерно в 1,5 раза по сравнению со скоростью коррозии в чисто воздушной атмосфере. В то же время скорость коррозии Al, сплава АМц и дуралюмина уменьшается почти в 4,5 раза, а для кремнистого чугуна в 1,4 раза. Среднее значение проницаемости для чугунов и низколегированных сталей составляет 0,022 *мм/год* для 2%-ной сероводородной атмосферы. 2. При коррозии армко-железа, чугуна, легированного 1,29% Cr, чугуна с повышенным содержанием кремния, модифицированного чугуна, серого чугуна, хромистого чугуна, медистой стали и стали Х-17 в морской синтетич. воде при различных парц. давлениях сероводорода в коррозионной атмосфере (0,1; 0,5; 2; 10 и 100% H_2S) наблюдается максимум скорости коррозии при содержании 2% H_2S и минимум при 0,1% H_2S. Уменьшение скорости коррозии в 0,1%-ной сероводородной атмосфере объясняется преобладающим влиянием торможения электрохим. р-ции восстановления кислорода в присутствии сероводорода. В 2%-ной сероводородной атмосфере максим. скорость коррозии обусловлена тем, что сумма скоростей несколько затрудненной кислородной деполяризации и облегченной водородной деполяризации является наибольшей. Анодный процесс для железного электрода облегчается при всех конц-иях H_2S в р-ре. 3. При протекании коррозионного процесса только с водородной деполяризацией в 100%-ной сероводородной атмосфере скорость коррозии исследованных материалов ниже, чем в чисто воздушной атмосфере. 4. Для хромистого чугуна и стали коррозионный процесс протекает с образованием язв и связан, повидимому, с нарушением пассивного состояния в присутствии H_2S. Максимум скорости коррозии наблюдается при 0,5%-ном содержании H_2S в воздухе. М. М.

67265. Поведение никеля и монель-металла в атмосферных условиях.— (The behavior of nickel and monel in outdoor atmospheres.— INCO Techn. Bull., № T-30, 9 pp., ill.) (англ.)

Обзор по вопросам поведения Ni и монель-металла в атмосферных условиях. Рассмотрены следующие вопросы: тускнение Ni, коррозия Ni при длительном пребывании в атмосферных условиях, методы определения скорости коррозии (СК) Ni и монель-металла, СК в промышленной (морской) и сельской атмосферах, значение формы образцов при испытаниях. Приводятся данные по стойкости нихрома, а также по использованию монель-металла в качестве материала для крыш на крупных зданиях. И. Л.

67266. Коррозионная стойкость сварочного железа. Чилтон, Эванс (The corrosion resistance of wrought iron. Chilton J. P., Evans U. R.), J. Iron and Steel Inst. (London), 1955, **181**, № 2, 113—122 (англ.)

Коррозия (К) сварочного железа отличается от К обычной углеродистой стали зональным характером разрушения. Более высокая коррозионная стойкость

ХИМ

сварочного железа наблюдается лишь в тех случаях, когда с коррозионной средой контактируют более стойкие зоны. В стойких зонах наблюдается меньшая вероятность образования очагов К. В некоторых случаях коррозионная стойкость сварочного железа повышается благодаря наличию на ней защитных пленок, образующихся в процессе произ-ва. И. Л.

67267. **Влияние гнилостных аэробных бактерий на коррозию стали в морской воде. Улановский И. Б., Никитина Н. С.,** Микробиология, 1956, **25**, № 1, 66—71

Изучение влияния аэробных бактерий, содержащихся в больших кол-вах в морской воде, на коррозию проводилось с двумя культурами гнилостных бактерий (группы А и Б), которые являются типичными аммонификаторами. Параллельно испытывались три серии стальных образцов в морской воде: с культурой А (без полярных телец), Б (с резко выраженными полярными тельцами) и контрольные — стерильные. Лабор. испытания при т-рах 15—18° продолжались 6 месяцев. Результаты испытания показали, что наличие гнилостных аэробов усиливало коррозию примерно на 20—25%, причем культура А действовала несколько сильней, чем Б. Скорость коррозии во времени сначала заметно снижается, а затем остается почти постоянной. Экспериментально показано, что механизм коррозии бактериями основан на поглощении O_2 из окружающей среды и на создании пар дифференциальной аэрации. Разность потенциалов при этом составляет 2,5 *мв* и даже 4,2 *мв*, в то время как контрольная пара образцов давала только 0,2—0,6 *мв*. Кроме того, было отмечено снижение значений pH за счет жизнедеятельности бактерий на 0,14—0,19. В. П.

67268. **Защита от коррозии в химической промышленности. Фулон** (Korrosionsschutz in der chemischen Industrie. Foulon A.), Maschinenmarkt, 1956, **62**, № 21, 5—6 (нем.)

Изложена теория процесса ржавления Fe под слоем краски, наступающего под влиянием атмосферных явлений и особенно в условиях воздействия агрессивных сред. Для улучшения качества окраски рекомендуется в качестве пигмента в грунтовочный слой на основе виниловой смолы добавлять хромовокислый Zn. Большое значение при нанесении покрытия имеют природа и кол-во связующего в-ва (СВ) в краске, зернистость пигмента вместе с наполнителем, степень разбавления, методы окраски, сушки и т. п. Для красок, применяемых в хим. пром-сти, рекомендуются СВ с низкой реакционной способностью, напр. полиэтилен. СВ должны не только противостоять агрессивному действию проникновения жидкости, но и легко растворяться в некоторых р-рителях с целью применения их для защитных покрытий. Верхний слой должен противостоять механич. и хим. воздействиям. Это прежде всего зависит от сочетания пигмент — СВ. Рекомендуется толщина окраски $\leqslant$0,18 *мм*. Пленка должна обладать хорошей адгезией, твердостью, эластичностью, сопротивляемостью старению и пр. Ф. Л.

67269. **К изучению коррозии стали в солевых растворах. Аш** (Contribution à l'étude de la corrosion de l'acier en solutions salines. Hache A.), Rev. metallurgie, 1956, **53**, № 1, 76—80 (франц.)

Изучение влияния конц-ии NaCl, т-ры и кол-ва растворенного O_2 на коррозию стали состава (в %): C 0,07, Si 0,03, Mn 0,36, S 0,019, P 0,013 и Al 0,07 (испытания проводились в темноте в течение 16 час.) показало закономерное влияние т-ры в пределах от 10 до 50° на коррозию, заключающееся в увеличении скорости коррозии $\sim$5% на градус. Кривые зависимости коррозии стали от т-ры р-ра, полученные для р-ров, насыщ. воздухом, и деаэрированных р-ров, показывают, что при т-рах от 0 до 30° коррозия в основном обусловливается содержанием растворенного O_2, при т-рах >50°, когда растворимость воздуха незначительна, обе кривые совпадают. При 10° коррозия в аэрированных р-рах в 3 раза больше, чем в деаэрированных. Изучение коррозии в зависимости от конц-ии NaCl показало, что в разб. р-рах, содержащих от 0,01 до 10 *г/л* NaCl, коррозия заметно увеличивается с возрастанием конц-ии NaCl. Начиная с 10 *г/л* и до насыщения, скорость коррозии стали снижается, что объясняется уменьшением растворенного O_2 при увеличении конц-ии NaCl. На основе полученных результатов автор приходит к выводу, что следы NaCl в воде достаточны для того, чтобы вызвать интенсивную коррозию стали; насыщ. р-р является менее агрессивным. Высказано предположение, что свет оказывает замедляющий эффект на коррозию при кратковременных испытаниях. Я. М.

67270. **Уменьшение коррозии в дегидратационной установке. Свердлов, Дагган** (Cut corrosion in dehydration unit. Swerdloff Will, Duggan Maryann), Petrol Refiner, 1955, **34**, № 5, 208—212 (англ.)

Уменьшение коррозии в конц. и разб. р-рах гликоля и в газопроводах сухого газа установки по обезвоживанию диэтиленгликоля достигается применением нержавеющих сталей и замедлителя коррозии — 45%-ного водн. р-ра натрий-меркаптобензотиазола. Т. Ш.

67271. **Дальнейшие исследования в области коррозии стальной поверхности под действием конденсированных пленок серной кислоты. Кир** (Further investigations into the corrosion of a steel surface by condensed films of sulphuric acid. Kear R. W.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 6, 260—266 (англ.)

Исследовалась скорость коррозии образцов углеродистой стали состава (в %): C 0,06, SiO 20, Mn 0,66 — продуктами горения городского газа, содержащими SO_2 и SO_3. По истечении 8 час. испытания скорость коррозии понижается. В присутствии продуктов коррозии коррозия продолжается даже в том случае, когда т-ра образца поднимается выше т-ры росы. Максим. коррозия наблюдается при т-ре на 20—40° ниже т-ры росы. Кратко описан механизм процесса коррозии в исследованных условиях. И. Л.

67272. **Определение местоположения коррозионных участков в целлюлозоварочном котле и методы борьбы с этой коррозией. Дела-Гранж** (The identification of digester corrosion conditions and methods for their prevention. De la Grange Louis A.), Tappi, 1955, 38, № 6, 317352 (англ.)

67273. **Коррозия в пивоваренной промышленности. 2, 3. Эдмондс** (Corrosion in the brewery (2, 3). Edmonds D. H.), Corros. Prevent. and Control, 1955, **2**, № 7, 33—36, 54; № 9, 37—42 (англ.)

Предлагаются мероприятия по защите от коррозии оборудования и помещений бродильного цеха и подвальных складов пивоваренного з-да покрытиями, обеспечивающими необходимую стерильность и стойкими к воздействию пива и дрожжей, CO_2, моющих средств, почвенных вод, а также стойкими к абразивным воздействиям. Рекомендуются покрытия на основе эпоксидных смол, виниловых и хлоркаучуковых соединений, а также краски, пигментированные тонкой цинковой пылью, дающие при высушивании пленку с содержанием 92—95% металлич. Zn. Возможно применение катодной и комбинированной защиты. Покрытия для потолка и стен рекомендуется насыщать фунгицидами. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 31305. Е. З.

67274. **Коррозия хвостовых поверхностей нагрева в котельных установках. VI, VII. Дарлинг** (Low temperature corrosion in boiler plants — VI, VII. Darling C. S.), Steam Engr, 1955, **25**, № 290, 63—66, № 291, 98—99 (англ.)

Общий обзор методов защиты от коррозии при помо-

щи металлизационных покрытий (напыление Zn, Al, Cd и других металлов) применительно к стальным дымовым трубам. Для указанной цели в особенности пригоден Al. Толщина металлизационного покрытия Al внутренней поверхности трубы обычно составляет 0,15 *мм* при условии, что т-ра не превышает 500°. Толщина этого покрытия на наружной поверхности трубы 0,075 *мм* с последующим нанесением слоя Al-краски.

Рассмотрены вопросы защиты кирпичных дымовых труб, в основном путем футеровки внутренней их поверхности кислотоупорным кирпичом на кислотостойком цементе; типичный состав кирпича (в %): $SiO_2 + TiO_2$ 61,46%, Al_2O_3 24,84, Fe_2O_3 5,59, прочее 8,11, при пористости 0,2—0,3%. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 41946. А. М.

67275. Коррозия сталей, применяемых для изготовления выхлопных клапанов бензиновых двигателей. Аллен, Таушек (Corrosion of gasoline engine exhaust valve steels. Allen G. H., Tauschek M. J.), Corrosion, 1956, **12**, № 1, 55—62; Automat. Inds, 1955, **112**, № 11, 52—55, 116, 118 (англ.)

Приведены данные лабор. коррозионных испытаний, проводившихся с целью сравнения хим. стойкости материалов, применяемых для изготовления выхлопных клапанов (ВК) бензиновых двигателей. Испытанию в расплавленной окиси Pb подвергались низколегированные, Cr-, Cr-Mn, Cr-Ni-стали, нихром, стеллит и некоторые другие сплавы. Рассматривалось влияние Si, Ni, Mn и других элементов на коррозионную стойкость исследованных материалов. Отмечается, что коррозионная стойкость материала ВК повышается при применении вращающихся ВК, а также при применении защитных Al-покрытий. Отмечается несовпадение данных, получаемых при проведении коррозионных испытаний конструкционных материалов в соединениях Pb, с данными, получаемыми при эксплуатации ВК. М. К.

67276. Коррозионное действие воды города Алтуна. Мехаффи (Corrosive effects of Altoona city water. Mehaffie Sue), Proc. Pennsylvania Acad. Sci., 1954, **28**, 305—310 (англ.)

Результаты изучения коррозионной стойкости различных металлов в трех водах, поступающих в источник водоснабжения г. Алтуна (из которых одна значительно загрязнялась кислыми шахтными стоками (pH в среднем ~4), а для двух остальных среднее значение pH составляло 6,0 и 7,5) показали, что в воде данного города наиболее устойчив Al; в порядке убывания коррозионной стойкости расположены нержавеющая сталь, латунь, Cu, мягкое железо, трубная сталь, Zn. В воде с pH-6 Al подвергается сравнительно сильной коррозии. Разъедание Zn носило язвенный характер. Для устранения коррозионной агрессивности воды предложено непрерывно дозировать ее $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3 или иной щелочью. А. М.

67277. Коррозия жидкими металлами. Эпстейн (Corrosion by liquid metals. Epstein Leo F.), Fluid Handling, 1956, № 73, 49—50 (англ.)

Рассмотрены условия коррозии, вызываемой металлами и сплавами (Hg, Na, Na-K, Pb, Bi, Pb-Bi) в жидком состоянии на атомных станциях при высоких т-рах. Для работы с Hg стали без Ni являются наилучшими, так как Ni гораздо легче растворим в Hg, чем Fe. Обычные углеродистые стали устойчивы в жидкой Hg при высоких т-рах. В качестве смачивающего в-ва к Hg добавляется Mg. Запатентован способ защиты от коррозии железных безникелевых сплавов путем добавления Ti к Hg в кол-ве от 1 до 10 ч. на 1 млн. При этом способе образуется пленка Fe_2Ti. В расплавленном Na или в Na-K металлы могут подвергаться коррозии с увеличением или уменьшением в весе. В случае применения Na или сплава Na-K, протекающие р-ции обычно вызываются присутствием небольших кол-в окислов щел. металлов, при этом большое значение имеют кол-ва кислорода в пределах от 0,01 до 0,01%. Нержавеющие стали увеличиваются в весе вследствие образования на поверхности пленок, состоящих из Cr_2O_3. По коррозионным свойствам Li очень похож на Na или Na-K, однако на воздухе он образует весьма неустойчивый нитрид. Следы азота и кислорода в Li, повидимому, имеют большое значение для ускорения процесса коррозии. Pb и Bi подвержены весьма сильно межкристаллитной коррозии, возможно, вследствие растворения загрязнений на границах кристаллитов. Sn, повидимому, ускоряет межкристаллитную коррозию, Ti и Zr способны уменьшить коррозию. Во многих случаях, когда два контактируемых металла погружены в жидкий металл, скорость коррозии может быть больше, чем когда погружен только один металл. Примером являются пары Al — Fe и Cu-Ni в расплавленном Na. Погружаемые металлы в Na при т-ре ~500° через некоторое время плотно спаиваются. Na обладает также свойством обезуглероживания углеродистых сталей. Таким же путем можно обезгаживать и N_2 из многих сталей. Однако, когда C или N_2 присутствуют в системе Na и одновременно в металле, напр. в нержавеющей стали, которая азотирована, на поверхности металла образуется пленка. Графит подвергается сильному разрушению в условиях воздействия Na. Г. М.

67278. Коррозия внутренней поверхности обсадных труб в кислых нефтяных скважинах. Колдуэлл, Литл (Internal casing corrosion in sour oil wells. Caldwell J. A., Lytle M. L.), Corrosion, 1956, **12**, № 2, 23—26 (англ.)

Лабораторными исследованиями установлена возможность защиты обсадных труб (ОТ) от разрушения в кислой сернистой нефти путем обработки внутренней поверхности ОТ смесью нефти и замедлителей коррозии (ЗК). Кол-во смеси, удерживающейся на поверхности металла, увеличивается при добавлении к ней смеси нефть-ЗК парафина. Полевыми испытаниями в скважинах установлено, что при введении смеси нефть-ЗК в пространство между ОТ и трубами, служащими для эксплуатации, внешняя поверхность ОТ покрывается сплошной пленкой, сохраняющейся ⩾6 месяцев. М. К.

67279. Коррозия в отходящих газах при температуре конденсации соединений серы. Койт (Sulphur dewpoint corrosion in exhaust gases. Coit R. L.), Trans. ASME, 1956, **78**, № 1, Sec. 1, 89—94 (англ.)

На теплосиловых станциях, а также в некоторых случаях при эксплуатации газовых турбин на участках, где горячие отходящие газы соприкасаются с холодной поверхностью металла, наблюдается коррозия, вызываемая конденсирующейся на поверхности металла H_2SO_4. Коррозионные испытания нержавеющих сталей, «хастеллой» B и C, Cu-Ni-сплавов, Al-бронзы и некоторых других сплавов, проводившиеся в статич. условиях, в условиях работы лопаток компрессора, на опытных теплообменниках и в полузамкнутом цикле газовой турбины, показали, что при конц-иях H_2SO_4 до 0,8% стойкими являются нержавеющие стали N 155, 25/20, 18/8 и «дискеллой» (13% Cr и 26% Ni). При конц-ии к-ты 50% эти стали нестойки. В этом случае наиболее пригодным является «хастеллой» C. Неметаллич. покрытия нестойки в условиях работы теплообменников и лопаток компрессора. При испытаниях в условиях, имитирующих условия работы лопаток компрессора, стойкими являются сталь типа 316, инконель, карпентер № 20 и «дискеллой». При низкой т-ре и умеренной скорости газа стойки сталь типа 316 и «хастеллой» C. Коррозионная стойкость аппаратов мо-

XUM

жет быть повышена при применении топлива с низким содержанием серы и при поддержании т-ры поверхности выше точки росы. М. К.

67280. **Борьба с коррозией оборудования для бурения на нефтяных скважинах, а также эксплуатационного оборудования в открытом море. Фритс** (Corrosion control on offshore drilling and producing equipment. Fritts Charles J.), Corrosion, 1955, **11**, № 11, 25—30 (англ.)

Верхнюю часть стальных свай, находящуюся под воздействием влажного воздуха (3 и более метров над уровнем моря), рекомендуется защищать при помощи 6-слойного покрытия на основе виниловых соединений по цинкхроматной грунтовке. Миним. толщина покрытия 0,15 *мм*. Борьба с коррозией в зоне брызг морской воды может быть осуществлена разными путями: применением монель-металла, торкетбетона, цементных покрытий, фарфоровой эмали, неопрена, полиэтилена, металлизации и виниловых покрытий. Для борьбы с коррозией сооружений, погруженных в морскую воду, рекомендуется электрохим. защита; при этом потенциал погруженной стали надо поддерживать равным —0,85 *в* (или более отрицательным) по отношению к насыщ. каломельному электроду. И. Л.

67281. **Клапаны для коррозионноактивных сред. Холмберг** (Valves for corrosive fluids. Holmberg E. G.), Corrosion, 1955, **11**, № 9, 58—66 (англ.)

Рассматриваются вопросы правильного выбора материалов для клапанов, предназначенных для работы в сильно агрессивных условиях. Указывается, что лабор. опыты и опыты на полузаводских установках не всегда дают надежные результаты. В качестве примеров разбираются результаты испытания сплавов на железной основе с различным содержанием Cr, Ni, Mo, Cu и Si применительно к 56%-ной H_2SO_4, а также к среде, содержащей до 50% CH_3COOH и различные органич. примеси. Особое внимание уделено вопросам конструирования клапанов. И. Л.

67282. **Защитные антикоррозионные покрытия. Гедра** (Les revêtements protecteurs contre la corrosion. Guedras André), Chaud-froid-plomberie, 1956, **10**, № 111, 83, 85, 87 (франц.)

Классификация покрытий для защиты Fe от коррозии. Обзор способов покрытия Fe металлами: Zn, Al, Cd, Sn, Pb, Cr, Ni, Cu, Co. Т. Ш.

67283. **Техника металлопокрытий. Некоторые сведения о ваннах. Хас, Горде** (La galvanisation pratique. Considérations sur les creusets (suite). Haas G., Gordet A.), Galvano, 1953, **22**, № 196, 23—24 (франц.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 13611.

67284. **Коррозия оцинкованных стальных ведер и бадей для кокса. Морган** (Corrosion of galvanised steel coke hods and buckets. Morgan J. H.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 9, 297—298 (англ.)

Установлено, что кокс, остающийся в нижней части бадьи, влага и оцинкованная поверхность образуют гальванич. элемент, в котором Zn подвергается интенсивному разрушению. Лабор. исследования показали, что разность потенциалов между коксом и оцинкованной сталью составляет 0,95—1,15 *в*. После разрушения Zn образуется новый элемент, в котором потенциал стали по отношению к коксу составляет 0,55—0,65 *в*. Измерения показали, что омич. сопротивление между стальной пластинкой и куском кокса с максим. размером ~0,25 *мм* составляет ~1 *ом*. При защите дна бадей картоном срок службы бадей заметно увеличился, несмотря на то, что картон быстро пропитывался влагой. Лучшие результаты были получены при нанесении на наиболее интенсивно корродирующие участки битумных покрытий, которые следует через каждые шесть месяцев восстанавливать. С целью защиты от механич. повреждений на битумное покрытие накладывают картон. Взамен битумных покрытий применяют более дешевые эмульсии каменноугольной смолы. Е. З.

67285. **Соединение насыщенной железом Zn-эмали с железом, содержащим Cu. Хорстман** (Der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf kupferhaltiges Eisen. Horstmann Dietrich), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, **27**, № 4, 231—233 (нем.)

67286. **Применение плакированных сталей для борьбы с коррозией** (L'emploi des aciers plaqués dans la lutte contre la corrosion P. U.), Prat. inds. méc., 1956, **39**, № 2, 53 (франц.)

Описаны основные свойства плакированных сталей и металлов, применяемых для этой цели; особенности технологии получения плакированных сталей, в частности, термообработки и сварки; причины дефектов сварки, вызывающих коррозию этих сталей. Перечислены области применения плакированных сталей во Франции. Т. Ш.

67287. **Реакция между металлической ванной и фосфатным шлаком. Петер, Эше, Эльсен** (Reaktionen zwischen Eisenbad und Phosphatschlacke. Peter Oskar, Esche Wilhelm vor dem, Oelsen Willy), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, **27**, № 4, 219—230 (нем.)

67288. **Химическое никелирование. Панченко С. М., Крохина М. А.** (化學鍍鎳, Панченко С. М., Крохина М. А.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 8, 379—381 (кит.)

Перев. см. РЖХим, 1955, 50933.

67289. **Применение фосфатных покрытий в кораблестроении. Тыльчак** (Zastosowanie powłok fosforanowych w przemysle okrętowym. Tylczak W.), Techn. i gospod. morska, 1955, **5**, № 6, 143—144 (польск.)

Рассматриваются в-ва, применяемые для фосфатирования (Ф) стали, свойства фосфатных покрытий и области их применения, технология Ф и экономика вопроса. Приведены также соображения по вопросам гигиены и техники безопасности труда при Ф стали. L. Stolarczyk

67290. **Кислотоупорная футеровка на сульфитцеллюлозных заводах. Саллинен** (Sulfittiselluloosatehtaan haponkestävistä muurauksista. Sallinen K. A. K.), Paperi ja puu, 1954, **36**, № 5, 247—254 (фин.; рез. англ.)

Футеровка по финскому способу варочных котлов и кислотосборников на сульфитцеллюлозных з-дах имеет два слоя: первый из керамич. плитки толщиной 40 *мм*, уложенной по стальному корпусу на замазке из Pb-глета и жидкого стекла, и второй из угольных плиток на силикатной замазке с Na_2SiF_6. Общая толщина футеровки 100 *мм*. Футеровка рассчитана на 25—30 лет. Керамич. подкладочная плитка необходима для изоляции металлич. корпуса котла от угольного слоя, образующего со сталью гальванич. элемент с э. д. с. 0,7 *в*. Футеровка углем применена и для промывных башен с т-рой входящего газа 300°. Кислотные башни имеют в нижней части футеровку на битумном подслое в два слоя керамич. плиток толщиной 20 и 50 *мм* на замазке из жидкого стекла и Na_2SiF_6. Верхняя часть башен футерована керамич. плиткой и поверх нее деревянными торцами для защиты от ударов кусков известняка. Толщина деревянной облицовки 172 *мм*. К. Г.

67291. **Исследование коррозии бетона речной опоры моста. Ананьев В. П., Конопленко А. И., Ларионов А. К.**, Автомоб. дороги, 1956, № 3, 15—16

Описан случай коррозии бетона нижней части

одной из опор моста, на стороне, обращенной к солнцу. Речная вода содержала повышенное кол-во сульфатов. Образцы, отобранные из поврежденной бетонной опоры, представляли рыхлую массу цементного камня с незначительным содержанием (3—5%) песчаных частиц. Низкое содержание и даже отсутствие минер. заполнителей в поврежденном участке объясняется расслоением бетона, которое произошло в процессе укладки. Процесс разрушения предполагается следующим: в бетоне, обедненном песчаным заполнителем и имевшем повышенное В/Ц (расположенном на солнечной стороне), возникло интенсивное движение капиллярной воды; по мере поднятия по капиллярам, в условиях солнечного прогрева, происходило испарение воды, что повело к повышению конц-ии р-ра солей в порах бетона, вплоть до их выпадения из р-ра и кристаллизации. Указанный процесс привел к разрыхлению бетона. Борьба с коррозией подобного рода свелась к предотвращению капиллярного поднятия воды в пористом бетоне; для этого в нижней поврежденной части опоры был удален нарушенный слой бетона (на глубину 0,15 *м*) и устроен поясок из качеств. бетона (армированный сеткой), который преградил пути движения капиллярной воды к испаряющейся поверхности, что предотвратило дальнейшую коррозию бетона опоры моста. П. Ф.

67292. **Коррозия и защитные покрытия. Гихант** (Corrosion and protective coatings. Gehant John), Paint Ind. Mag., 1955, **70**, № 8, 12, 14, 42—45 (англ.)

Общие вопросы коррозии и защиты металлов покрытиями. По данным Улига, в США, ежегодные потери от коррозии и стоимость защитных мероприятий составляет ∼5,5 млрд. долларов. 50% изготовляемых красок расходуется на защиту от коррозии. Скорость коррозии малоуглеродистой стали в Египте в сухом воздухе, не содержащем S, составляет (в *μ/год*): 5, в Швеции в субполюсных условиях ≈18, в промышленном районе Англии ≈110. Полировка нержавеющей стали приводит к обогащению поверхности Cr, в результате чего коррозионная стойкость стали возрастает. Отмечается, что срок службы обычного двухслойного лакокрасочного покрытия, пигментированного окисью железа, нанесенного на сталь, предварительно находившейся в атмосферных условиях и очищ. проволочной щеткой, составляет немного больше двух лет. Очистка поверхности травлением повышает долговечность покрытия до 4,5 года, а в случае обдувки песком — превышает 6 лет. Разработанные покрытия на основе эпоксидных смол обладают большей долговечностью и труднее гидролизуются и омыляются, чем покрытия на основе фенольных или алкидных смол. Покрытия на основе эпоксидных смол широко применяются для защиты от коррозии хим. аппаратуры, оборудования бумажных ф-к, пищевой и холодильной пром-сти, в условиях воздействия молочных продуктов и пива. Е. З.

67293. **Защита от коррозии магниевых сплавов. Ардуэн** (Corrosion protection of magnesium alloys. Hardouin Maurice), Metal Ind., 1955, **87**, № 20, 408—409 (англ.)

Описаны различные грунтовки, применяемые для защиты от коррозии деталей из Mg-сплавов, способствующие созданию хорошей адгезии с покрытием, а также применяемые для придания эластичности покрытию. Указаны составы некоторых красок. П. Ц.

67294. **Борьба с коррозией металлов. Фогерти** (Waging war on corrosion. Fogerty D. E.), Power, Farmer, 1956, **6**, № 1, 52 (англ.)

Перечень покрытий, применяющихся для защиты от коррозии металлич. изделий в атмосферных условиях с указанием сроков защитного действия. Даны некоторые советы по нанесению этих покрытий. И. Л.

67295. **К вопросу о защитных покрытиях. Хебберлинг** (Wie steht es um den Rostschutz? Hebberling Hans), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 1, 11—13 (нем.; рез. англ., франц.)

Указывается на необходимость подготовки поверхности изделий, предназначенных под окраску, и на отсутствие надобности (ввиду неэкономичности) в так называемом «предварительном» (временном) покрытии металла дешевой смесью красок, вследствие значительных затрат при последующем удалении красок. Рекомендуется грунтовка стальной поверхности чистым или, в крайней случае, 40%-ным Pb_3O_4. Для покрытия подводных поверхностей стальных конструкций, кроме покрытий на хлоркаучуковой или битумной базе, особенно рекомендуются в качестве связующего фталевые смолы. Хорошее, пассивирующее в-во должно содержать достаточное кол-во активирующего кислорода. Таким средством является Pb_3O_4, пассивирующий поверхность стального изделия. П. Ф.

67296. **Защита от коррозии покрытиями** Bitumastic Koppers. **Рик** (Bitumastic — Koppers-Korrosionsschutzerzeugnisse. Rick), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw., Stoffe, 1955, **6**, № 11, 385—387 (нем.)

Описаны свойства и технология нанесения покрытий Bitumastic Koppers на основе каменноугольного пека. Расход покрытий, выпускаемых в виде жидкости, составляет ≈ 1 *л* на 10 *м*² покрываемой поверхности. Покрытия наносят кистью или краскораспылителем под давл. ≈1,4 *ати*. Более вязкую марку покрытия № 50 распыляют под давл. 6,3 *ати*. Bitumlastic № 28 является эмульсионным покрытием. Другая марка покрытия состоит из связующего на основе искусств. смолы и пигмента, содержащего Zn, взятых в весовом соотношении 8 : 11. Расход краски, наносимой кистью или щеткой, составляет ≈0,091 *л/м*² покрываемой поверхности. Краска должна быть использована не позже, чем через 24 часа после ее составления. Теплостойкость покрытий при длительном нагреве достигает 445°. Е. З.

67297. **Окраска алюминия и магния. Рей** (Painting of aluminum and magnesium. Wray Robert I.), Metal Progr., 1954, **66**, № 6, 121—126 (англ.)

Общие сведения об окраске Al- и Mg-сплавов. Помимо обезжиривания Al-сплавов в органич. р-рителях или в р-ре Na_2CO_3 с добавкой Na_2SiO_3 применяют холодный разб. водн. р-р H_3PO_4 с добавкой органич. р-рителей и эмульгаторов. Продолжительность обезжиривания 5—10 мин. Травление Mg-сплавов проводят в водн. р-ре CrO_3 при 80—90° в течение 1—15 мин. Хим. оксидирование деформированных Mg-сплавов осуществляют в конц. р-ре $K_2Cr_2O_7$ и HNO_3 при незначительном содержании $MgSO_4$ с целью предотвращения межкристаллитной коррозии. Способ фторидно-хроматной обработки не применим к деформированным сплавам, содержащим 1,5% Mn. Детали из Al-сплавов, работающие в морских условиях, покрывают цинкхроматным грунтом на основе алкидной смолы. В качестве химически стойких отделочных покрытий используют покрытия горячей сушки на основе алкидных или фенольных смол. В качестве грунта для отделочных покрытий на основе виниловых смол применяют также составы, содержащие виниловые смолы. Виниловые и эпоксидные отделочные покрытия применяют при необходимости обеспечения повышенной хим. стойкости в условиях воздействия щел. сред. Лаки горячей суш- ... ве фенольных смол эффективно защищают Mg-сплавы от коррозионного воздействия брызг соленой воды. Е. З.

67298. **Практические указания по окраске металлов. Циц** (Praktische Hinweise zur Metallfärbung. Zietz A.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechnik, 1956, **47**, № 4, 166—170 (нем.)

XUM

Описана технология и приведены рецептуры ванн по хим. и электрохим. способам окраски Fe, Cu, Ag и латуни в различные цвета, а также указаны способы окончательной обработки окрашенных изделий. Я. М.

67299. Новые способы защиты от коррозии металлических корпусов судов. Агранат Б., Супрун Л., Мор. флот, 1956, № 3, 21—23

Результаты исследований в лабор. условиях и на морской коррозионной станции защитных свойств различных лакокрасочных покрытий, проведенных в ЦНИИМФ в 1952—1954 гг. (>100 вариантов различных окрасочных составов), показали, что из материалов на основе перхлорвинила и сополимера хлорвинила и винилиденхлорида наиболее эффективными являются трехслойные покрытия эмалями ПХВ-30 и 34, лаками ХСЛ и ВХЛ-4000 с Al-пудрой по грунтам № 138, ВХГМ и др. Al-пудра значительно повышает стойкость покрытий. Несмотря на высокую стойкость покрытий на основе перхлорвиниловых смол в ряде случаев наблюдалась недостаточно хорошая адгезия к грунтам. Покрытия на основе лака этиноль с железным суриком и Al-пудрой, покрытия в пластифицированном виде (краски ДП) дали наилучшие результаты для трехслойного покрытия ДП с Al-пудрой по грунту № 138. Увеличение числа слоев этинолевых покрытий приводит к резкому увеличению стойкости, почему целесообразно наносить четыре слоя лака этиноль с железным суриком или Al-пудрой. В каждом случае должна быть установлена кондиционность лака этиноль. Из покрытий на основе фенолформальдегидной смолы были испытаны краски АИШ инженера Штюрка и краски на сланцевой олифе. Обе краски оказались неустойчивыми как при лабор. испытаниях, так и на морской коррозионной станции. Ввиду возможности нанесения красок АИШ на поверхность под водой высказывается пожелание их дальнейших испытаний. Из группы масляных красок испытанные шаровая краска и $PbSO_4$ на натуральной олифе дали неудовлетворительные результаты. Покрытия на основе каменноугольного лака дали посредственные результаты при трехслойном покрытии. Введение Al-пудры и применение лака в качестве грунта под перхлорвиниловые материалы значительно повышало защитные свойства. Zn-пыль и цемент (до 40%) не улучшали защитных свойств каменноугольного лака. В эксплуатационных условиях на судах намечено испытать 6 систем покрытий. Рекомендуемая технология окраски подводной части корпуса заключается в следующем: после очистки и протирки следует грунтовка краской ЭЖС при расходе 0,18 *кг/м²*, 4 часа сушки, затем три последовательных окраски той же краской с тем же расходом и тем же сроком сушки после каждого слоя. Наконец, двойное нанесение необрастающих составов НИИВК-2 при расходе по 0,15 *мг/м²* и сроке сушки по 24 часа. Исследования не показали зависимости стойкости покрытия от способа очистки или от метода нанесения кистью или распылением. В. П.

67300. Электрографит и искусственный уголь как материалы в аппаратостроении. Кольбе (Elektrographit und Kunstkohle als Werkstoffe im Apparatebau. Kolbe Ernst), Chem.-Ingr.-Techn., 1956, 28, № 3, 219—220 (нем.; рез. англ., франц.)

Так как электрографит и искусств. уголь обладают некоторой пористостью, то с целью устранения их проницаемости изделия, изготовленные из углеродистых материалов, пропитывают синтетич. смолами. Природа смолы сильно влияет на температурный предел эксплуатации аппаратуры из указанных материалов. В настоящее время для этой цели применяют модифицированные смолы, стойкие к действию высоких т-р. Хим. стойкость элекрографита и искусств. угля снижается при действии на них окислительных сред. Однако имеются особые пропиточные материалы, позволяющие получать изделия, стойкие в определенных пределах т-ры и конц-ии к р-рам перекисных соединений, а также HNO_3. В связи с хорошими смазочными свойствами электрографита из него изготовляют кислотоупорные насосы и различные детали. Из электрографита благодаря его высокой теплопроводности изготовляют теплообменную аппаратуру и, в особенности, установки для охлаждения газов. Благодаря высокой стойкости углеродистых материалов при высоких т-рах их можно использовать при работе с плавиковой к-той и для переменного действия щел. и кислых сред, а также газов. При сопряжении элементов из графита с материалами, обладающими другими коэфф. линейного расширения, необходимо правильно подобрать условия для выравнивания этой разницы. Для этой цели служат различные приспособления. Отдельные элементы аппаратуры должны по возможности меньше подвергаться растягивающим или изгибающим усилиям, так как они преимущественно способны работать в условиях сжатия. Углеродистые материалы пригодны также для футеровки хим. резервуаров. Разработанные недавно фирмой «Фарбенверке Хехст» графитовые плитки могут служить материалом для футеровки аппаратов, работающих с внешним обогревом. Их теплопроводность значительно выше, чем у керамич. плиток. Для улучшения термостойкости плиток в настоящее время применяются новые способы пропитки графита. Г. М.

67301. Замедлители коррозии. Фишер (Inhibitoren der Korrosion. Fischer Hellmuth), Z. Metallkunde, 1955, 46, № 5, 350—357 (нем.)

Обзор современных представлений о замедлителях коррозии (ЗК), электрохим., преимущественно кислотной, коррозии металлов. Дано определение понятий «торможение коррозии» и «ЗК». Приводится классификация ЗК по характеру действия и по природе их частиц. Указываются области применения ЗК различных классов. Рассматривается механизм действия ЗК, возможность их подбора и связь между свойствами молекул ЗК и эффективностью их действия. Библ. 27 назв. Е. М.

67302. Применение аммиака для предотвращения коррозии обсадных труб в нефтяных скважинах. Гринуэлл, Лонцарич, Байарс (Use of ammonia to prevent casing corrosion. Greenwell H. E., Loncaric Rado, Byars Harry G.), Corrosion, 1955, 11, № 11, 45—50 (англ.)

Теоретические расчеты и предварительные опыты показывают, что кол-во NH_3, применяемое для снижения коррозии обсадных труб в нефтяных скважинах, значительно меньше кол-ва, потребного для р-ции со всем H_2S и CO_2, находящимися в нефтяной скважине. Это объясняется тем, что для сильного снижения коррозии необходимо учитывать лишь то кол-во кислых газов, которое содержится в каплях и пленке, находящихся на поверхности труб. Расходование NH_3 при этом невелико. Добавляемый в скважину NH_3 проникает достаточно глубоко и защищает основные участки, подверженные коррозии. И. Л.

67303. Предохранение от коррозии экспонатов в музеях. Берце (Die Metallkonservierung in Museen im Lichte der Korrosionsbekämpfung. Berce Rudolf), Archaeol. austriaca, 1955, № 18, 1—1[illegible] (нем.)

Предлагается простой способ предохранения металлич. экспонатов от коррозии, который заключается в обычной механич. очистке металла от ржавчины, последующем полном освобождении его от всех продуктов коррозии путем травления в H_2SO_4 с замедлителями коррозии, нейтр-ции в щелочи, пассивации в H_3PO_4 и, наконец, покрытии тонким защитным слоем 5%-ного

р-ра, содержащего воск или церезин. Рассмотрена возможность применения силиконов для той же цели. П. Ф.

67304. Торможение коррозии железа в кислотах нерастворимыми органическими замедлителями. Дженни (L'inhibition de la corrosion acide du fer par les inhibiteurs organiques insolubles. Jenny Robert), Corros. et anti-corros., 1956, **4**, № 1, 4—21 (франц.)

Рассматривается механизм действия нерастворимых органич. замедлителей коррозии (ЗК) альдегидов и меркаптанов на коррозию Fe в к-тах. Изучена роль физ. свойств ЗК, в частности плотности и летучести. Показано, что прекращение действия ЗК наступает вследствие удаления с поверхности Fe органич. в-в, причем удаление их зависит от плотности и летучести в-ва в большей степени, чем от хим. свойств ЗК. Показано, что роль O_2 в процессе торможения коррозии (ТК) Fe в к-тах органич. в-вами сводится к разрушению ЗК и прекращению его действия. При действии на Fe меркаптанов как ЗК на поверхности возможно протекание следующих р-ций: 1) $2RSH + Fe \rightarrow Fe(SR)_2 + 2(н)$; 2) $Fe(SR)_2 \rightarrow FeS + RSR$; 3) $RSH + 2(н) \rightarrow R - H + H_2S$. Показано, что образование сульфида Fe по 2-й р-ции и ТК Fe в к-тах не зависят друг от друга. Протекание 3-й р-ции наблюдается лишь в частных случаях. Образованием меркаптидов Fe также нельзя объяснить ТК Fe в к-тах, так как это соединение тоже чувствительно к действию к-т. Высказывается мнение, что ТК Fe в к-тах происходит вследствие образования поверхностных комплексов с органич. в-вом. Обсуждаются возможные типы связей между металлом и органич. в-вом в металлорганич. соединениях. На основании проведенного исследования автор отмечает возможность синтезирования новых органич. ЗК, структура которых будет в большей степени способствовать ТК Fe в к-тах. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 53257. С. З.

67305. Дискуссия по статье Шнейдера и Хендриксона «Электрические измерения при коррозионных исследованиях». Уэйд (Discussion on «Electrical measurements applied to corrosion investigations» by William R. Schneider and David Hendrickson. Wade O. W.), Corrosion, 1955, **11**, № 12, 65 (англ.)

В почвах, где переменный ток составляет основную часть блуждающих токов, при установлении участков расположения пор в покрытии метод измерения потенциалов на поверхности дает лучшие результаты, чем метод, в котором применяется переменный ток. См. РЖХим, 1955, 22857. И. Л.

67306. Экономика способов защиты трубопроводов от коррозии. Шарп (Economic considerations in pipe line corrosion control. Sharpe L. G.), Corrosion, 1955, **11**, № 5, 45—58 (англ.)

Рассмотрена экономика различных методов защиты от коррозии (К) трубопроводов, днищ резервуаров и подземных трубопроводов. Защиту от внутренней К можно осуществить путем применения замедлителей К, нанесением покрытий из пластмасс, цементных покрытий, применением асбоцементных труб, труб из полиэфиров, поливинила, полимеризованного стирола и др. Приводится стоимость каждого вида защиты и дается примерная оценка надежности защиты. Рассматривая условия защиты трубопроводов большого диаметра и большой протяженности, рассчитанных на продолжит. эксплуатацию, и защиты сравнительно короткой линии малого диаметра при непродолжит. сроке службы, автор считает, что в 1-м случае более экономичным будет применение цементных покрытий и замедлителей К, а во 2-м — применение покрытий из пластмасс. Стоимость ремонта днищ резервуаров и стоимость применения катодной защиты показывают большую выгоду последней, а практич. случаи применения показывают ее эффективность. Для наружной поверхности подземных трубопроводов могут быть применены защитные битумные покрытия и катодная защита, причем наилучшим решением является совместное применение обоих методов. Однако спец. исследования качества наложенного покрытия показывают, что даже при хорошей работе покрытия всегда наблюдается значительное кол-во отдельных местных повреждений. Поэтому при условии применения катодной защиты битумное покрытие не должно быть особенно сложным, достаточен слой битумной эмали толщиной $\leqslant 2{,}4$ *мм*, усиленный обмоткой. Стоимость практич. применения катодной защиты показывает ее большую экономичность, а результаты подтверждают большую эффективность. В частности указывается, что при катодной защите 2260 *км* трубопровода за 16 лет было обнаружено всего 3 проржавления, которые возникли на участке, где наблюдалось интенсивное действие блуждающих токов. В. П.

67307. Изучение скорости коррозии. Поллард, Лосон (Studying corrosion rates. Pollard W. R., Lawson J. V.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2282—2283 (англ.)

Результаты стендовых испытаний мягкой стали в условиях работы оборудования нефтеочистительного з-да в присутствии различных замедлителей коррозии (ЗК) при 149—177° (агрессивной средой является дихлордиэтиловый эфир, применяемый в качестве р-рителя при экстракции) показали, что при введении в систему диэтиламиноэтанола, трикрезилфосфата или тертиаригептилмеркаптана скорость коррозии (СК) увеличивается. СК снижается лишь при введении в систему ЗК типа аминов. Однако при сравнении действия этого ЗК с действием аммиака установлено, что в то время как в большей части аппаратов СК при введении ЗК типа амина меньше, чем при введении аммиака, СК верхнего конденсатора и днища барабана для конденсата в первом случае больше. М. К.

67308. Прибор для определения коррозионной активности углеводородных смесей.—, Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1956, № 2, 3—5

Описана установка для определения коррозионной активности углеводородных смесей, испытания на которой могут проводиться в широких температурных пределах без нарушения фракционного состава топлива, как в стационарной, так и в движущейся жидкости при различных скоростях ее движения. В установку входят два термостата со штативами для реакторов, 4 реактора и механизм, приводящий в движение мешалки термостатов и поршневые насосы реакторов. Реактор состоит из стеклянного сосуда, внутри которого имеются выступы для подвешивания образцов, змеевикового обратного холодильника и стеклянного поршневого насоса. При испытании применялся весовой метод. М. К.

67309 К. Советские исследования в области коррозии. Томашов, Розенфельд, Павлюткая (Cercetări sovietice in domeniul coroziunii. Tomasov N. D., Rozenfeld I. L., Pavlutkaia T. I. Trad. din. limba rusă. Bucuresti, Acad R. P. R., 1955, 189 p., il., 6.80 lei) (рум.)

67310 Д. Изучение коррозионной стойкости алюминия в щелочных средах. Дионисьев С. Д. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ростовск. н/Д. ун-т, Ростов-на-Дону, 1956

67311 П. Состав замедлителя коррозии, методы его изготовления и применения. Литл (Method and composition for inhibiting corrosion. Lytle Melba L.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2723233, 8.11.55

В качестве замедлителя коррозии (ЗК) Fe-сплавов рекомендуется продукт, получаемый при нагревании (140—200°) в течение 0,5—2 час. аминоспирта типа моно- или триэтаноламина и вязкого остатка, образующегося при изготовлении себациновой к-ты из касторового масла. Этот остаток янтарного цвета содержит длинноцепочечные поликарбоксильные к-ты с кислотным числом 140—165 и с иодным числом 30—60. Остаток получается после вакуумной дистилляции побочных кислых продуктов при давл. 4 *мм* и 270°. ЗК является эффективным в средах, содержащих CO_2 и H_2S. Он добавляется в кол-ве 0,001—0,05% от веса среды. Эффективность ЗК при лабор. испытаниях в средах, содержавших H_2S, 99%. ЗК может быть полезен для борьбы с коррозией оборудования в нефтяных скважинах. И. Л.

67312 П. Способ и материал для обработки содержащих железо металлических поверхностей растворами фосфата марганца с целью нанесения покрытий. **М е й з и а** (Method of and material for treating ferriferous metal surfaces with manganese phosphate coating solutions. M a z i a J o s e p h) [American Chemical Paint Co.]. Канад. пат. 515411, 9.08.55

Предлагается ванна для нанесения покрытий на металлич. поверхности, содержащие Fe. Обработку поверхности производят кислым р-ром фосфата Mn, содержащим от 0,5 до 15 *г/л* тартрат-ионов в пересчете на винную к-ту. Применение мезовинной к-ты не рекомендуется. Соотношение между кол-вом тартрат-ионов и Mn должно составлять 0,03—1,5. Л. Х.

67313 П. Метод хроматирования поверхности. С и б а т а, К а в а с а к и （亜鉛面の光輝クローム浸漬被覆法．柴田三郎，江崎秀夫），[トヨタ自動車工業株式會社，[Тоёда дзидося когё кабусики кайся]. Япон. пат. 2060, 19.04.54

Для обработки оцинкованной поверхности применяется обычный р-р $Na_2Cr_2O_7$ в конц. H_2SO_4 (200 *г/л*). Изделие погружается в р-р при комнатной т-ре на 10—20 сек. В р-р добавляется HNO_3, которая придает образовавшейся пленке блеск. Добавкой CH_3COOH предупреждается понижение кислотности, а добавкой H_2O_2 обеспечивается присутствие постоянного кол-ва Cr^{3+}. Состав р-ра в *г/л*: CrO_3 70, конц. H_2SO_4 10 *мл/л*, конц. HNO_3 70 *мл/л*, лед. CH_3COOH 50 *мл/л*, 30%-ная H_2O_2 100 *мл/л*. Т-ра р-ра комнатная, время погружения 10—15 сек. Оцинкованный образец промывается водой и обрабатывается 2%-ным р-ром H_2SO_4, после чего вновь промывается водой и погружается в указанный выше р-р. После этого образец промывается водой, обрабатывается 3%-ным р-ром Na_2CO_3, вновь промывается водой и просушивается. При низкой кислотности р-ра пленка будет тонкой, а при высокой покрытие будет неудовлетворительным. Кол-во H_2SO_4 может быть увеличено до 20 *мл*, однако в таком случае покрытие будет иметь красноватый блеск. При избытке H_2SO_4 можно увеличивать кол-во CrO_3, однако кол-во CH_3COOH в таком случае должно быть уменьшено. Изменение кол-ва HNO_3 приводит к тем же результатам, что и изменение H_2SO_4, однако она не вызывает таких изменений в цвете пленки. Избыток лед. CH_3COOH приводит к уничтожению блеска. Н. К.

67314 П. Способ получения грунтовки. С о у э р с (Composition de revêtement des métaux et ses applications. S o w e r s Robert M.). [Continentale Parker). Франц. пат. 1058986, 22.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 36, 8491 (нем.)]

Грунтовку получают из р-ра H_3PO_4, алкидной смолы пигмента (Fe_2O_3 или глины) и смачивающего в-ва. Fe_2O_3 должно быть 1—15, а пигмента 10—25%, которые вносятся при перемешивании. Такую грунтовку наносят на литую сталь, Zn или Al перед их покраской. Н. С.

67315 П. Метод и состав для повышения коррозионной стойкости. Ч е с т е р (Method and composition for improving corrosion resistance of zinc. C h e s t e r A l l a n E.) [Poor & Co.]. Пат. США 2727841, 20.12.55

Поверхность Zn-изделий обрабатывают водн. р-ром, содержащим HNO_3 0,5—5 вес.%, CrO_3 0,6—3 *г/л* и водорастворимое соединение фтора 0,5—2,8 *г/л*. В качестве последнего применяется CF_3COOH, HBF_4 или низшие алкильные эфиры этих к-т. М. М.

67316 П. Получение коррозионностойкой пленки. Э й г е н б е р г е р (Rostschützende Filmbildner. E i g e n b e r g e r E r n s t). Пат. ФРГ 920975, 6.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 21, 4946 (нем.)]

Ванна для получения коррозионностойкой пленки содержит гидрофобные алифатич. нитросоединения, которые должны иметь как можно меньше кислотного остатка и кислородсодержащих групп. В процессе работы необходимо добавлять пленкообразующие в-ва. Нитросоединения получают посредством неполного нитрирования в мягких условиях, напр. маслообразную нитростеариновую к-ту или полимер этилена слабо нитрируют HNO_3. Н. С.

67317 П. Составы для защиты металла от коррозии. У о к т е р, С т и л м а н (Compositions for protection of metals from corrosion. W a c h t e r A a r o n, S t i l l m a n N a t h a n) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 511267, 22.03.55

В качестве замедлителя коррозии металла в атмосфере, содержащей кислород и водяные пары, рекомендуется диизопропиламиннитрит (I) или дициклогексиламиннитрит, нанесенные на бумагу в кол-ве 0,0054—0,54—*г/дм*^{2}. Кроме того, добавляется определенное кол-во стабилизирующего агента основного характера. В качестве носителя замедлителя коррозии можно применять вместо бумаги волокнистый материал, содержащий 0,0054—0,54 *г/дм*^{2} I или нитрит вторичного амина (соль) с давлением паров примерно 0,00002 *мм* рт. ст. при 2 °. П. Щ.

См. также: Теоретич. вопр. 64607, 64608. Защита от коррозии 65582, 65836, 65913, 66520, 66693, 66697, 66701, 66709, 66795, 66525, 66541

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

67318. Применение инженерных принципов в тонкой химической технологии. П е к (Applications of chemical engineering in the fine chemicals industry. P e c k W i l l i a m C.), Chemistry and Industry, 1956, № 10, 157—163 (англ.)

Рассматриваются особенности проектирования и конструирования аппаратуры для процессов тонкой хим. технологии, напр. получения антибиотиков, люминофоров и др., особенность которых заключается в необходимости обеспечения высокой степени чистоты продуктов, стерильности, удобства очистки аппаратуры и автоматич. регулирования. Приводятся соображения о конструкции аппаратов и выборе коррозион-

ностойких и легко поддающихся очистке материалов для их изготовления. Описывается аппаратура, применяемая в процессах измельчения и смешения твердых в-в, жидкостей и паст, дистилляции, выпаривания и стерилизации. В. К.

67319. К определению понятия «коэффициент полезного действия». Нессельман (Zur Definition des Wirkungsgradbegriffes. Nesselmann K.), Allgem. Wärmetechnik, 1955, 6, № 2, 31—33 (нем.)

Отмечается, что при применяемом часто определении к. п. д. как отношении энергии, которую желательно получить, к энергии, затрачиваемой в процессе, величина к. п. д. в некоторых случаях может оказаться больше 1, что противоречит физ. смыслу понятия к. п. д. Напр., в электрич. печах путем применения теплового насоса может быть получено большее кол-во тепла, чем соответствующее простому переходу электрич. энергии в тепловую. В соответствии со 2-м законом термодинамики предлагается определять к. п. д. как отношение энергии, получаемой в реальном процессе, к максим. кол-ву энергии, которое может быть получено в идеальном процессе. Исходя из этого, предлагается определять к. п. д. с помощью понятий «работоспособность» и коэфф. обратимости. Приводятся примеры использования этой терминологии. См. также РЖХим, 1955, 39342. В. К.

67320. PV-p-диаграмма в технике высокого давления. Крамер (Das PV-p-Diagramm in der Hochdrucktechnik. Cramer F.), Chem. Technik, 1954, **6**, № 6, 320—328 (нем.)

Предложена новая диаграмма состояний для газов. По оси ординат откладываются безразмерные параметры $PV = pv/p_0v_0$, а по оси абсцисс — величины p, где p и v — текущие значения давления и уд. объемов, а p_0 и v_0 — значения давлений и уд. объемов при нормальных условиях 1 *ата* и 273° K. На диаграмму нанесены изохоры, изотермы, а также пограничная кривая, разделяющая области перегретого и влажного паров. Эти диаграммы упрощают выполнение расчетов. Приведены диаграммы для C_2H_4 в диапазоне давл. 0—3600 *ата* и т-р 0—250° и для CO_2 0—3100 *ата* и 0—1000°. Р. Г.

67321. Сопротивление трения пластинок с технической шероховатостью при турбулентном пограничном слое. Альтшуль А. Д., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1956, № 3, 162—167

Для приближенного расчета коэфф. сопротивления трения C_f предлагается ур-ние: $C_f = 0{,}034\,(k/x + 50/N_{\mathrm{Re}})^{0,2}$; для более точного расчета: $C_f = -0{,}455\,\{\lg[(k/14{,}4x)^{1,1} + 1/N_{\mathrm{Re}}]\}^{-2,58}$, где k — эквивалентная шероховатость, x — линейный размер, N_{Re} — критерий Рейнольдса, равный vx/ν, причем v — средняя скорость потока и ν — кинематич. вязкость жидкости. С. К.

67322. Ламинарное течение суспензий в трубах. Старки (The laminar flow of streams of suspended particles. Starkey T. V.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 2, 52—55 (англ.)

На основании теоретич. рассмотрения, основанного на применении принципа наименьшего сопротивления, сделано заключение о том, что при ламинарном течении в трубе суспендированные частицы должны двигаться вблизи оси трубы. Если частицы подаются в трубу на некотором расстоянии от ее оси, то появляется нормальная составляющая скорости, возрастающая с увеличением размера частиц. Описываются опыты, в которых суспендированные в воде окрашенные частицы различных размеров подавались на разном расстоянии от оси горизонтальной трубы в поток воды, двигавшейся в трубе с постоянной скоростью. Окрашенный поток от места входа разделяется на горизонтальные струи. Наблюдения за движением этих струй при разных расстояниях от точки ввода суспензии до оси трубы и разных скоростях воды приводят к заключению о том, что частицы испытывают действие перпендикулярных к оси потока сил, обусловленных движением частиц с разным перепадом скоростей по отношению к скорости потока воды. Величина этих сил возрастает с увеличением размера частиц и средней разности напряжений сдвига по сечению потока. Свойства потока суспензии зависят от распределения частиц в потоке, а не от их формы или ориентации. Выявленный в результате исследования механизм движения частиц в потоке суспензии качественно согласуется с наблюдающейся зависимостью вязкости суспензий от скорости их движения и объясняет различие вязкости, измеренной в приборах различных конструкций. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 21391. В. К.

67323. Приближенное решение задачи о нестационарном движении вязко-пластичной жидкости в круглой цилиндрической трубе. Мирзаджанзаде А. Х., Аббасов А. А., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 2, 249—251

Дано приближенное решение задачи по методу Слезкина и Тарга (Докл. АН СССР, 1946, 54, № 3). С. К.

67324. Измерение потери давления в насадке из нормальных цилиндрических колец и цилиндрических колец с боковыми отверстиями. Альт, Мейер, Рихтер (Druckverlustmessungen an Pallringen und normalen zylindrischen Füllringen. Alt Chr., Meier A., Richter G.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 8/9, 502—506 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведено исследование по измерению сопротивления сухой и орошаемой насадок из фарфоровых нормальных цилиндрич. колец (НК) и таких же цилиндрич. колец с боковыми отверстиями (КБО), представляющими собой окна в боковой поверхности колец, вырубленные по трем сторонам четырехугольника и завернутые по 4-й стороне внутрь колец. Установлено, что отношение сопротивления КБО к сопротивлению НК не зависит от скорости воздуха и составляет соответственно 0,7 и 0,75 для насадок из колец 50 × 50 × 5 и 35 × 35 × 4. Величина сопротивления для орошаемой насадки из КБО еще больше отличается от сопротивления для насадки из НК. Распределение жидкости по сечению насадки для обеих насадок мало отличается друг от друга. Исследовались также НК и КБО 50 × × 50 × 1 из жести при высокой плотности орошения. При этом сопротивление для насадки из КБО значительно меньше, чем для насадки из НК. Значительно увеличивается скорость воздуха, при которой происходит захлебывание насадки из КБО, по сравнению с той же скоростью для НК. И. С.

67325. Очистка газов с помощью циклонов. Барт (Die Reinigung von Gasen mit Hilfe von Zyklonabscheidern. Barth Walter), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, 8, № 3, 109—111 (нем.)

Рассматривается зависимость степени очистки отходящих газов металлургической пром-сти от размера частиц пыли. Проводится анализ факторов, влияющих на степень обеспыливания и производительность циклонов, а также дается обзор конструкций циклонов, применяемых в современной технике. Н. Б.

67326. Эффективность сепарации и потеря давления в малых центробежных аэрофильтрах. Вентурелли (Efficienza separatrice a perdita di carico negli aerofiltri centrifughi. Venturelli Wilfrido), Termotecnica, 1954, 8, № 1, 41—45 (итал.)

Приведено описание принципа действия, конструктивные особенности и эффективность сепарации пыли от воздуха в центробежных аэрофильтрах (ЦА) (удлиненных циклонах малого диаметра с тангенциальным вводом). Дана фракционная степень улавливания пыли

ЦА для пяти групп размеров частиц: <2,5μ —75%; 2,5—5 μ — 92%; 5—10 μ — 94%; 10—50μ — 97%; >50μ — 98,5%. Приведены: соотношения конструктивных размеров ЦА; расчетные ф-лы для определения степени улавливания пыли и перепада давления воздуха в ЦА; характеристики циклонов с различными углами наклона входных завихряющих направляющих устройств; сравнение тангенциальных скоростей воздуха в ЦА и в обычных циклонах, а также области применения тех и других. Ю. С.

67327. Электрическая очистка газа. Мёбус (Elektrische Gasreinigung. Möbus W.), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, **8**, № 3, 107—109 (нем.)

Новые однофазные выпрямители (сухие или селеновые) для питания электрофильтров постоянным током, имеют ряд преимуществ перед вращающимися выпрямителями: отсутствие вредных выделений озона и окислов азота, отсутствие радиопомех, бесшумность работы и т. д. Высокая стоимость таких выпрямителей компенсируется длительной эксплуатацией (практически неограниченной). Освещается вопрос применения ультразвука для очистки газов от пыли. Я. Д.

67328. Опыты по осаждению твердых частиц различной формы в жидкости. Людвиг (Sinkversuche mit Festteilchen verschiedener Gestalt in Flüssigkeiten. Ludwig J.), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 22, 774—777 (нем.)

Исследована зависимость скорости осаждения частиц от их формы. Приведены ф-лы, позволяющие вычислять константы в ур-ниях осаждения Ньютона и Стокса для различных соотношений продольного и поперечного размера частиц, а также ф-лы и графики для определения этих констант с помощью коэфф. формы частицы φ (отношение поверхности шара к поверхности частицы того же объема). Описаны методы определения скорости осаждения частиц для случаев, не подчиняющихся законам Стокса и Ньютона. Н. Б.

67329. О стесненном падении шарообразных частиц. Гаспарян А. М., Заминян А. А., Докл. АН АрмССР, 1956, **22**, № 1, 17—21 (рез. арм.)

Проведено эксперим. изучение закономерности стесненного падения шарообразных частиц. Для измерения скоростей стесненного падения использовался метод взвешенного слоя, описанный Лященко, Минцем и др. Измерения проводились с узкими фракциями стеклянных шариков с диам. 50—300 μ, а также со свинцовыми шариками в пределах значений Re_0 от 0,012 до 700, (Re_0 — критерий Рейнольдса для отдельной частицы, падающей в бесконечной среде). При обработке эксперим. материала авторы исходили из допущения: $\beta = c/c_0 = f(\mathrm{Re})$, где c — скорость стесненного падения (равная объемной скорости среды, деленной на общее сечение трубки), *см/сек*; c_0 — скорость падения в бесконечной среде, *см/сек*. В результате проведенных опытов было установлено, что зависимость между β и Re на логарифмич. графике выражается прямой линией с тангенсом угла наклона K и приводит в конечном счете к общему ур-нию вида: $\beta = m^n$, где Re — критерий Рейнольдса для отдельной частицы, находящейся во взвеси; m — объемная доля среды во взвеси (пористость); $n = K/(K-1)$. В области $Rl_0 = 0{,}012 \div 1$ величина $n = 5$; для $Re_0 \geqslant 500$ величина $n = 2{,}93$. В переходной области ($Re_0 = 1 \div 500$) K непостоянно и заметно изменяется с изменением $\lg Re_0$. Опытные результаты близки к данным, полученным другими авторами. В. Р.

67330. Библиография по гидроциклонам. Тангел, Брайсон (Bibliography of the liquid — solid cyclone. Tangel O. F., Brison R. J.), J. Chem., Metallurg. and Mining Soc. S. Africa, 1956, **56**, № 8, 299—302 (англ.)

Приведена библиография за период с 1948 по 1955 г. в кол-ве 105 названий. В. Ж.

67331. Использование гидроциклона как классификатора. Йосиока, Хотта (液體サイクロンの分級性能・吉岡直哉，堀田豊)，化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 12, 632—641 (япон.; рез. англ.)

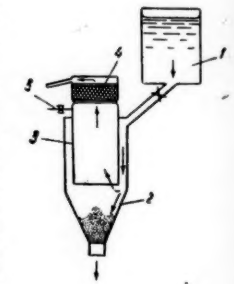
Проведено исследование работы трех гидроциклонов (ГЦ) диам. 76, 89 и 152 *мм*. Рассмотрение распределения скоростей в ГЦ показывает, что в нем имеется две зоны. В 1-й, внешней зоне (у стенок аппарата) тенгенциальная скорость практически постоянна. Во 2-й, внутренней зоне скорость может быть выражена ур-нием: $ur^n = \mathrm{const}$, где u — скорость суспензии в *м/сек*, r — радиус в *м*, n — постоянная распределения, равная для разб. суспензий 0,8. Соотношение между скоростью суспензии в ГЦ и скоростью подачи суспензии u_i выражается зависимостью: $u/u_i = 3{,}7\,(D_i/D_c)$, где D_i — диаметр входного штуцера в *м*, D_c — диаметр ГЦ в *м*. Гидравлич. сопротивление ГЦ предлагается рассчитывать по ур-нию: $F = 4{,}5 \cdot 10^{-6} Q^2/(D_c^{0,9} \cdot D_i^{1,2} \cdot D_e^{1,9})$, где F — сопротивление ГЦ в *м* столба исходной суспензии, Q — объемная скорость суспензии на входе в ГЦ в *л/сек*, D_e — диаметр верхней пентральной трубы в *м*. Отмечается, что эти ур-ния хорошо согласуются с теоретич. ур-ниями, выведенными с учетом распределения скоростей. Соотношение потоков на входе и выходе из ГЦ R_f зависит от отношения D_u/D_e, где D_u — диаметр нижнего выходного штуцера ГЦ, и определяется из уравнения: $1 - R_f = 0{,}95/[(D_u/D_e)^4 + 1]$. Отмечается, что разделительная способность ГЦ зависит от размера частиц d, входящих в ГЦ, и от условий его работы. Для работы рекомендуется брать ГЦ с отношением $D_i/D_c = 1/7$ и $D_e/D_c = 1/5$. С. К.

67332. Производительность фильтров периодического действия. Фан-Юнг А. Ф., Хим. пром-сть, 1953, № 10, 31—32

Изложен способ определения продолжительности фильтрации, соответствующей наибольшей производительности периодически действующего фильтра, аналогичный описанному в РЖХим, 1955, 10892. Ю. Д.

67333. Установка для непрерывной фильтрации. Запан (Dispözitiv de filtrare continuă. Zapan M.), Rev. chim., 1956, **7**, № 1, 54—55 (рум.; рез. русс., нем.)

Установка состоит из напорного резервуара *1* для суспензии, сборника *2* для осевших твердых частиц и фильтра *3* с фильтрующей перегородкой *4*. Суспензия под давлением гидростатич. столба жидкости из *1* поступает в *2*, где от суспензии отделяются наиболее крупные твердые частицы. Более мелкие твердые частицы отделяются от суспензии на нижней поверхности *4*, откуда они по мере накопления отрываются и опускаются в *2*; эти частицы могут быть также смыты с *4* струей жидкости, поступающей по трубопроводу *5*. Несколько описанных фильтров могут быть расположены последовательно в каскадном порядке. При этом размер пор фильтрующей перегородки в каждом последующем фильтре должен быть меньше, чем в предыдущем. Ю. Д.



67334. Некоторые вопросы теории метода диффузионно-тепловой аналогии. Коломейцев Н. С., Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, Ташкент, Госиздат УзССР, 1955, 447—460

Изложены основные теоретич. положения метода диффузионно-тепловой аналогии применительно к задаче моделирования процессов конвективного теплообмена. Показано, что при моделировании этим методом следует находить зависимость между приведенными критериями, так как в этом случае непосредственно получается искомый вид функциональной связи между тепловыми критериями подобия и отпадает надобность в поправочных коэфф. При проведении диффузионных опытов подобие гидродинамич. полей модели и образца соблюдается достаточно полно и не требуется дополнительно создавать на диффузионной модели температурное поле, подобное температурному полю теплового образца. Рассмотрены дополнительные условия, которые должны соблюдаться при моделировании неизотермич. поверхности. Ю. П.

67335. Численные решения для теплоотдачи при ламинарном течении в круглых трубах. Кейс (Numerical solutions for laminar-flow heat transfer in circular tubes. Kays W. M.), Trans. ASME, 1955, **77**, № 8, 1265—1272, discuss. 1272—1274 (англ.)

Дается численное решение дифференциальных ур-ний для процесса теплоотдачи при лиминарном движении среды при относительно низком значении Pr. Рассмотрено пять случаев совокупности граничных условий: 1) постоянная т-ра стенки, одинаковая т-ра среды во входном сечении трубы, параболич. профиль скоростей; 2) постоянная т-ра стенки, одинаковые т-ра и скорости во входном сечении трубы, профиль скоростей по ур-нию Лангхара (1). (Lanrghaar H. L., J. Appl. Mech. Trans. ASME, 1942, **64**, A-55.); 3) постоянная разность т-р между стенкой и протекающей средой, одинаковые т-ра и скорости во входном сечении трубы, профиль скоростей по (1); 4) постоянная тепловая нагрузка на единицу длины трубы, одинаковая т-ра среды во входном сечении, параболич. профиль скоростей; 5) постоянная тепловая нагрузка на единицу длины трубы, одинаковые т-ра и скорости во входном сечении трубы, профиль скоростей по (1). При расчете профиля скоростей по (1) принято $Pr = 0,7$, т. е. полученные численные решения специфичны для течения газа. Результаты численных решений даны в виде локальных (Nu_x) и средних по длине (Nu_m) значений критерия Nu в зависимости от значений критерия $k = Re\,Pr\,(x/D)^{-1}$, где D — внутренний диаметр трубы и x — расстояние от ее начала. Эти результаты с точностью $\pm 3\%$ отображаются также ур-ниями: для условий 2 $Nu_m = 3,66 + [0,104\ k\,(1 + 0,016\ k^{0,8})^{-1}]$; для условий 3 $Nu_m = 4,36 + [0,10\ k\,(1 + 0,016\ k^{0,8})^{-1}]$; для условий 4 $Nu_x = 4,36 + [0,023\ k\,(1 + 0,0012\,k)^{-1}]$; для условий 5 $Nu_x = 4,36 + [0,036\,k\,(1 + 0,0011\,k)^{-1}]$. Для точного определения Nu следует учитывать влияние изменения свойств протекающей среды с изменением т-ры. Эта зависимость отображается выражением $\alpha/\alpha_{n3} = (T_w/T_m)^{-m}$, где α и α_{n3} — коэфф. теплоотдачи при неизотермич. и изотермич. условиях; $T = t/t_1$ — безразмерная т-ра среды; t_1 и t — начальная т-ра среды и т-ра ее в данной точке; индексы w и m обозначают т-ру у стенки и среднюю т-ру по сечению потока. Показатель m зависит от направления теплового потока: при нагревании газа $m = 0,25$ и при охлаждении $m = 0,08$. А. Р.

67336. Теплоотдача в ламинарном потоке с учетом теплоты трения. Григулль (Wärmeübergang in laminarer Strömung mit Reibungswärme. Grigull U.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 8/9, 480—483 (нем.; рез. англ., франц.)

Для круглой трубы и плоской щели выведено ур-ние энергии с учетом теплоты трения (ТТ) при следующих предположениях: для распределения скоростей справедлив закон Пуазейля, т-ра по длине изменяется линейно, диссипативная функция зависит только от координат r (для трубы) и y (для плоской щели). Даны выражения для поля т-р и критерия Нуссельта. Для трубы $Nu = 48\,(1-8\,C)/(11-40\,C)$, для щели $Nu = 140\,(1-3\,C)/(52-129\,C)$; для трубы $C = \overline{w}\eta a/(\lambda A R^2)$; для щели $C = \overline{w}\eta a/(\lambda A s^2)$; здесь $\overline{w}$ — средняя скорость, *м/сек*; η — вязкость, *кг сек/м²*; a — коэфф. температуропроводности, *м²/час*; λ — коэфф. теплопроводности, *ккал/м час град*; R — радиус трубы, *м*; s — половина толщины щели, *м*; A — градиент т-ры, *град/м*. Численными расчетами на примере гликоля и авиационного масла показано, что ТТ может иметь значение в технике. В заключении указывается на возможность аналогичного рассмотрения задачи с кольцевой щелью, а также применения данного метода к другим задачам. Р. А.

67337. Экспериментальное исследование зависимости критической мощности от угла наклона при тепловой конвекции в цилиндрической трубе. Тетюев В. А., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1955, **9**, № 4, 77—84

Проводились опыты по изучению процесса теплообмена в цилиндрич. стеклянных и кварцевых трубках в зависимости от угла наклона их к вертикали φ (в пределах от 0 до 60°) на дистилл. воде с примесью Al-пудры. При увеличении мощности нагревания ламинарный режим переходил в турбулентный. За крит. мощность нагревания w_k принималась величина, при которой турбулентный режим распространялся на всю трубку. Установлена зависимость: $dw_k/d\varphi = 0,5 + 0,4\,d$, где d — диаметр трубки, *мм*. З. Х.

67338. Экспериментальное определение длины участка стабилизации процесса теплоотдачи при течении воды и масла в круглых трубах. Хартнетт (Experimental determination of the thermal — entrance length for the flow of water and of oil in circular pipes. Hartnett J. P.), Trans ASME, 1955, **77**, № 8, 1211—1218, discuss. 1218—1220 (англ.)

Экспериментально определена длина L_{cm} входного участка, на котором коэфф. теплоотдачи при протекании жидкости в трубе принимает постоянное значение. Опыты проводились при нагревании масла и воды, протекающих снизу вверх по вертикальной трубе с внутренним диам. $d = 16,5$ *мм*. Участку трубы длиной 1,2 *м*, равномерно обогреваемому электрич. нагревателем, предшествовал участок гидравлич. стабилизации потока из той же трубы длиной 97 d. Значения Re в опытах изменялись от 1600 (масло) до 89 000 (вода), Pr от 6,5 до 480. Найдено, что в переходной области ($2000 < Re < 10^4$) с увеличением Re величина L_{cm} уменьшается от очень больших значений до $10d$ — $15d$ и остается неизменной в области развитого турбулентного движения ($Re > 10^4$) независимо от значения Pr (если $Pr > 1$). А. Р.

67339 Теплоотдача горизонтальной трубы при свободном движении различных жидкостей. Михеева И. М., Теплоэнергетика, 1956, № 4, 19—21

Исследован процесс теплоотдачи от горизонтальной трубы при свободном движении различных жидкостей (воздух, вода, два сорта трансформаторного масла, а также масла МК и МС-20). На основании опытных данных автора, а также данных из других источников предложена расчетная ф-ла: $Nu_f = 0,51 \cdot Gr_f^{0,25} \cdot Pr_f^{0,25}$.

· $(Pr_f/Pr_w)^{0,25}$, справедливая в области изменения значения критериев подобия: $Gr_f = 3\cdot10^{-3} \div 10^8$; $Pr_f = 7\cdot10^{-1} \div 3\cdot10^4$; $Pr_f/Pr_w = 4\cdot10^{-2} \div 1,3\cdot10^2$; $Nu_f = 4\div50$. Для воздуха критериальная зависимость упрощается и принимает вид: $Nu_f = 0,47\,Gr_f^{0,25}$. В приведенных выражениях Nu, Pr и Gr — критерии Нуссельта, Прандтля и Грасгофа Индексы f и w указывают, что критерии вычислены по значениям физ. параметров, взятых соответственно при средней т-ре рабочей жидкости и т-ре стенки. А. Р.

67340. **Вынужденная конвекция в каналах цилиндрической формы. Некоторые задачи при наличии потенциала и параболического профиля скоростей. Топпер** (Forced heat convection in cylindrical channels: some problems involving potential and parabolic velocity distribution. Topper Leonard), Chem. Engng Sci., 1956, 5, № 1, 13—19 (англ.; рез. франц.)

Дано аналитич. решение двух задач, связанных с течением жидкости в цилиндрич. трубах при установившемся параболич. профиле скоростей: 1) т-ра жидкости на входе одинакова по сечению, а в трубе происходит выделение тепла в кол-ве, одинаковом для каждой единицы объема текущей жидкости; 2) во входном сечении т-ра жидкости неодинакова: для одной части радиуса она имеет определенное постоянное значение, а для другой части — также постоянное, но отличное от первого значение. Т-ра стенки в обоих случаях постоянна, свойства жидкости не зависят от т-ры. Установлены стационарные местные т-ры жидкости в трубе и дано их выражение в аналитич. и графич. формах. Решение 1-й задачи представляет интерес для определения т-р в хим. и ядерных реакторах, а решение 2-й задачи позволяет оценить продолжительность стабилизации неоднородного температурного поля в потоке жидкости. Ю. П.

67341. **Экспериментальное исследование влияния скорости и состава паро-воздушной смеси и глубины вакуума на процесс теплообмена при конденсации водяного пара. Рачко В. А.,** Ж. техн. физики, 1956, 26, № 3, 602—617

Исследовано влияние основных параметров на процесс конденсации пара из паро-воздушной смеси (ПВС) в условиях работы парового конденсатора с горизонтальным трубным пучком. Опыты производились на пучке из 25 купроникелевых трубок с наружным диам. 16 *мм* и длиной 1,5 *м*, расположенных в шахматном порядке в 10 горизонтальных рядов; ПВС проходила пучок снизу вверх. Найдено, что влияние скорости и состава ПВС на коэфф. теплоотдачи α пропорционален $(\gamma_{см}\cdot w_{см}^2)^{0,16}$. При содержании воздуха в паре $< 1\%$ он не оказывает вредного влияния на α. При значительном содержании воздуха влияние его на α при небольшом абс. давлении (порядка 30 *мм* рт. ст.) пропорционально $e^{-7p_в/p_{см}}$, а при повышенном абс. давлении (>70 *мм* рт. ст.) пропорционально $(p_в/p_{см})^{-0,14}$. На основании найденных частных зависимостей получена расчетная ф-ла для определения α при движении ПВС в области $(\gamma_{см}\cdot w_{см}^2) > 2$: при небольшом абс. давлении $\alpha = A\,(\gamma_{см}\cdot w_{см}^2)^{0,16}\cdot e^{-7p_в/p_{см}}\cdot H^{-0,2}$; при повышенном абс. давлении $\alpha = B\,(\gamma_{см}\cdot w_{см}^2)^{0,16}\cdot(p_в/p_{см})^{-0,14}\cdot H^{-0,2}$, где A и B — функции от симплекса $[G_к/g_к^{нт}]$. В приведенных выражениях $\gamma_{см}$ — плотность смеси, *кг/м³*; $w_{см}$ — скорость смеси в узком сечении пучка, *м/сек*; $p_{см}$ и $p_в$ — общее давление и парц. давление воздуха в смеси; $G_к$ и $g_к^{нт}$ — кол-во конденсата, образующегося на всех трубках и на нижней трубке данного вертикального ряда; H — тепловое напряжение поверхности конденсации, *ккал/м² час.* А. П.

67342. **Теплоотдача от конденсирующегося пара в присутствии неконденсирующихся газов. Ренкер** (Der Wärmeübergang bei der Kondensation von Dämpfen in Anwesenheit nichtkondensierender Gase. Renker Wolfgang), Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden 1954/1955, 4, № 6, 1003—1019 (нем.) См. РЖХим, 1956, 14988.

67343. **Теплоотдача к кипящим смесям воды и метилэтилкетона. Вос, Стрален** (Heat transfer to boiling water — methylethylketone mixtures. Vos A. S., Stralen S. J. D. van), Chem. Engng Sci., 1956, 5, № 1, 50—56 (англ.; рез. франц.)

Экспериментально исследован процесс кипения смесей воды и метилэтилкетона (I) на горизонтальных проволоках из платины, а также из других металлов и сплавов, обогреваемых электрич. током. Кипение происходило при атмосферном давлении; т-ра проволок определялась измерением их сопротивления. Опыты производились с чистыми жидкостями и их смесями. Установлено, что при малых конц-иях I (прибл. до 20%) максим. тепловая нагрузка $q_{кр}$, отвечающая кризису пузырькового кипения, в 2—2,5 раза больше, чем соответствующая величина для воды. При увеличении конц-ии I от прибл. 20 до 100% величина $q_{кр}$ уменьшается. Это явление наблюдается на проволоках из различных материалов, и, таким образом, является специфичной особенностью исследованной смеси. А. Р.

67344. **Теплопередача. Эккерт, Хартнетт, Исбин, Шнейдер** (Heat transfer. Eckert E. R. G., Hartnett J. P., Isbin H. S., Schneider P. J.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, part II, 655—668 (англ).

Ежегодный обзор. за 1955 г. Библ. 213 назв. А. Р.

67345. **О процессах теплопередачи. Руккенштейн** (Despre procesele de transport de căldură. Ruckenstein E.), Studii şi cercetări fiz., 1954, 5, № 1—2, 123—134 (рум.; рез. русс., франц.)

Дано решение задачи о переходе от локальных ур-ний теплопередачи к ур-ниям, описывающим процесс, усредненный по поверхности теплообменного аппарата. Рассмотрены случаи теплоотдачи от поверхности при турбулентном течении жидкости в трубе и теплопередача между двумя средами в трубчатом или змеевиковом теплообменниках. А. Р.

67346. **Теплопередача в слоях насадки. Дин** (Heat transfer in packed beds. Ting Andrew Pusheng), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 11, 2293—2299 (англ.)

Дано аналитич. решение задачи об определении профиля т-р в трубках реактора или теплообменника, заполненных гранулированными твердыми частицами, через которые движется газовый поток. Трубки заключены в кожух, по которому протекает греющая или охлаждающая среда. Учитывались все три возможных способа переноса тепла: теплопроводность, конвекция и радиация, которые условно отображаются общим эффективным коэфф. теплопроводности насадки k_e. При выводе ур-ний сделаны следующие допущения; 1) скорость газа одинакова по всему радиусу; 2) значение k_e-const; 3) между частицами насадки и стенкой трубы существует слой газа; 4) теплопроводность в направлении потока твердых частиц или газа пренебрежимо мала. Рассмотрены процессы при движущемся и неподвижном слое насадки, при прямо- и противотоке теплообменивающихся сред, при наличии насадки в трубах и межтрубном пространстве. Установлено, что

XUM

роль радиации в переносе тепла в слое насадки незначительна, однако она приобретает существенное значение при переносе тепла через газовый слой между частицами насадки и стенкой трубы. Ю. П.

67347. **Теплоносители, применяемые в промышленных установках. Ратгоуский** (Látky pro přenos tepla v průmyslových zařizeních. Rathouský J.), Strojírenství, 1955, 5, № 10, 774—777 (чеш.; рез. русс.)

Дана характеристика основных теплоносителей и температурные пределы их применимости. Рассмотрены водяной пар, минер. масла, ртуть, смеси нитратов К и Na, дифенил, дифенилоксид, сложные эфиры и др. Рассмотрен перенос тепла порошкообразными в-вами в псевдоожиженном состоянии; отмечено, что метод применим при т-рах свыше 500°, но коэфф. теплопередачи недостаточно высок, а непрестанное вихревое движение твердых частиц вызывает эрозию аппаратуры. З. Б.

67348. **Теплоизоляция. Вальман** (Wärme- und Kälteschutz. Wallmann F.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1955, 7, № 4, 185—187 (нем.)

Рассмотрены работы по теплопроводности изоляционных порошковых материалов в вакууме. Приведены свойства нового порошкового теплоизоляционного материала — гильсулата, а также волокна из базальта; эти материалы особенно пригодны для изоляции трубопроводов, в том числе подземных коммуникаций. А. Р.

67349. **Охлаждение газа в холодильниках с горизонтальными трубами. II. Влияние способа соединения холодильников на эффективность охлаждения и на загрязнения поверхности трубок, соприкасающейся с газом.** (Gaskühlung in Intensiv-Horizontalrohrkühlern. II. Schaltmöglichkeiten und ihr Einflup auf die Kühlung und Sauberhaltung der gasbeaufschlagten Rohroberfläche der Kühler), Gas- und Wasserfach, 1954, 95, № 23, 756—763 (нем.)

Рассмотрены условия выпадания смолы и интенсивность образования отложений кокса и нафталина в холодильниках (X) на коксохимич. и газовых з-дах в зависимости от т-ры охлаждающей воды. Отмечены мероприятия по экономии расхода воды и достижению равномерного распределения газа при параллельном соединении X. Разобраны вопросы конструирования X: выбор скорости воды в трубках, диаметра и шага трубок; преимущества и недостатки выдвижных и закрепленных трубных пучков; целесообразность устройства люков для очистки поверхностей трубок, соприкасающихся с газом. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 30729. Э. Н.

67350. **Усовершенствование градирен с принудительным движением воздуха. Смит, Вильямсон** (The development of a mechanical-draught water-cooling tower. Smith Lawrence Gilling, Williamson Gerald Johnstone), Proc. Instn Civil Engrs, 1956, Part 1, 5, № 2, 86—106; Discuss. 106—117 (англ.)

Приводятся результаты испытания градирен новой конструкции, отличающихся от градирен обычного типа насадкой, образованной деревянными зазубренными пластинами, распределительным устройством для воды и характером движения потоков воды и воздуха. Вода подается сверху башни и по спец. распределительным желобам поступает на насадку, стекая по ней в виде пленки без разбрызгивания. Движение воздуха через башню осуществляется спец. вентилятором. Указывается, что в описываемой градирне передается большое кол-во тепла и что она имеет небольшое гидравлич. сопротивление. Дано краткое описание вентилятора и устройства градирни. С. К.

67351. **Отвод конденсата в сахарной промышленности. Зимон** (Kondensatwirtschaft in der Zuckerindustrie. Simon Walter), Zucker, 1955, 8, № 3, 49—52 (нем.)

Рассматриваются разные способы отвода конденсата водяного пара из аппаратуры при помощи конденсатоотводчиков с поплавками, многоступенчатых сопел, гидравлич. затворов и насосов. Дана сравнительная оценка этих способов. Описывается принцип работы ступенчатых сопел, заключающийся в использовании пара, образующегося за счет самоиспарения конденсата, для предотвращения утечек первичного пара. Отмечется, что многоступенчатые сопла могут работать при сравнительно больших пределах изменения кол-ва конденсата. Их преимуществом являются отсутствие движущихся деталей и простота устройства, обеспечивающие надежность работы, а также возможность использования для любых производительностей и давлений. В. К.

67352. **Исправление к статье «Применение полупроводников для термоэлектрического охлаждения». Голдсмит, Дуглас** (Erratum. Goldsmid H. J., Douglas R. W.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, 5, № 12, 458 (англ.)

К РЖХим, 1955, 36467.

67353. **Проект стандарта методов испытания хладоагентов. Штейнле** (Norm-Entwurf DIN 8961, Prüfverfahren für Kältemittel. Steinle H.), Kältetechnik, 1956, 8, № 2, 39—45 (нем.)

Изложена методика анализов наиболее распространенных в технике хладоагентов: NH_3, CO_2, SO_2, CH_3Cl, CF_2Cl_2, CHF_2Cl. Описаны методы определения: изменения точки кипения при испарении; сухого остатка; содержания влаги, посторонних газов, минер. к-т и хлора. Приведены чертежи отдельных приборов и схемы лабор. установок, применяемые при вышеописанных анализах. Н. Б.

67354. **Дискуссия по статье Пармели «Растворимость фреонов в воде. Часть 1. Вещества, кипящие ниже 0°». Ньютон, Пеннингтон** (Discussion of «Water solubility of freon refrigerants. Part I: Compounds boiling below 32 F.» by H. M. Parmelce. Newton Alwin B., Pennington William A.), Refrig. Engng, 1954, 62, № 1, 61, 88 (англ.)

Приводятся новые данные о взаимной растворимости воды и фреонов 12 и 22. См. РЖХим, 1955, 36475. А. Р.

67355. **Улучшения в схеме трубопроводов холодильных установок. Полсен** (Refrigeration piping simplified. Paulsen M. R.), Commerc. Refrig. and Air Condit., 1953, 10, № 12, 32—33, 34, 45 (англ.)

Рассмотрены целесообразность конструкции и размещения в трубопроводах холодильных установок сепараторов разных систем для уменьшения уноса с холодильным агентом смазочного масла из компрессора. Показана необходимость установки переохладителя в многоэтажных холодильниках со значительным статич. напором жидкости. А. Р.

67356. **Выпарка. Баджер, Линдсей** (Evaporation. Badger W. L., Lindsay R. A.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, part II, 505—509 (англ.)

Ежегодный обзор за 1955 г. Библ. 47 назв. А. Р.

67357. **Факторы, определяющие экономичность выпарных установок. Колинс, Энглендер** (Cost factors in evaporator design. Kohlins W. D., Englander H. P.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 2, F45 — F48 (англ.)

Рассмотрены способы снижения капитальных затрат на сооружение выпарных установок и эксплуатационных расходов: рациональный выбор конструкционных материалов и технологич. схемы, правильная компоновка оборудования, эффективное использование

ХИМ

отбросного тепла. В отдельных случаях выгоднее использовать термокомпрессоры вместо многокорпусной выпарки. Приведены расчетные примеры. Ю. П.

67358. Метод расчета изменения состояния при тепло- и массопередаче. Ясаи (Eljárás hő- és anyagátadás során fellépő állapotváltozások számítására. Jászav Tamás), Magyar energiagazd., 1956, 9, № 1, 26—29 (венг.)

67359. Влияние концентрации воздуха в паро-воздушной смеси на массообмен при испарении. Берман Л. Д. Теплоэнергетика, 1956, № 5, 30—34

Рассмотрены теоретич. и эксперим. данные по теплоотдаче и диффузии пара при испарении воды при протекании над ее поверхностью паро-воздушной смеси (ПВС) и отмечено, что при испарении, как и при конденсации, уменьшение содержания воздуха в ПВС приводит к значительному росту коэфф. массоотдачи. Исходя из опытных данных, найдено, что при $0{,}15 \leqslant \varepsilon \leqslant 0{,}8$ $Nu_D = 0{,}023\, Re^{0,8} \cdot Pr_D^{0,4} \cdot \varepsilon^{-0,82}$, где Nu_D и Pr_D — критерии Нуссельта и Прандтля для диффузионных процессов, $\varepsilon = p_г/p$ — отношение парц. давления воздуха к общему давлению ПВС. Для процесса теплоотдачи найдена ф-ла $Nu = 0{,}022\ Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4} \cdot (1 - П_\omega \cdot 10^3/Re)^{0,5}$, охватывающая область $1{,}6 \leqslant П_\omega \leqslant 3{,}34$, $2500 \leqslant Re \leqslant 9000$ и $0{,}38 \leqslant П_\omega \cdot 10^3/Re \leqslant 0{,}71$. В этом выражении $П_\omega = Re \cdot \theta$, где θ — безразмерный параметр, характеризующий относительную интенсивность потока ПВС. А. Р.

67360. Массообмен. Уилк, Праусниц (Mass transfer. Wilke C. R., Prausnitz J. M.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, part II, 669—675 (англ.)

Ежегодный обзор за 1955 г. Библ. 80 назв. Ю. П.

67361. Экспериментальные методы изучения ректификации. Бау (Quelques méthodes expérimentales en distillation. De l'échantillon de produit brut à l'installation industrielle. Bahout René), Génie chim., 1956, **75**, № 3, 57—72 (франц.; рез. англ., исп.)

Детально изложены конструкции опытных колонн для исследования распределения потоков жидкости, захлебывания и особенностей работы тарелок диам. до 3 *м*, а также методы нагревания и схемы автоматич. регулирования процессов. З. Х.

67362. К определению коэффициента полезного действия тарелок при ректификации двух и трехкомпонентных смесей. Хаузен (Zur Definition des Austauschgrades von Rektifizierböden bei Zwei- und Dreistoff-Gemischen. Hausen Helmuth), Chem.-Ingr-Techn. 1953, **25**, № 10, 595—597 (нем.)

При определении к. п. д. тарелки величина его обычно получается различной в зависимости от того, к какой фазе — паровой или жидкой — он относится. Эти способы расчета к. п. д. являются предельными и имеют физ. смысл только в том случае, если сопротивление массопередаче сосредоточено только в паровой или жидкой фазе. В соответствии с определением понятия теоретич. ректификационной тарелки на ней достигается равновесие между стекающей жидкостью и восходящим паром, что соответствует идеальному прямоточному процессу массообмена. Исходя из этого, по аналогии с процессом теплообмена при прямотоке, предлагается определять к. п. д. тарелки как отношение фактич. изменения конц-ии жидкости или пара к предельно возможному при заданных составах жидкости и пара, поступающих на тарелку, и заданном их расходе. При таком способе определения к. п. д. тарелки не зависит от того, к какой фазе он относится. В. К.

67363. Дистилляция при высокой температуре. Уолш (High temperature distillation. Walsh T. J), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, part II, 492—495 (англ.)

Ежегодный обзор 1955 г. Библ. 70 назв. Ю. П.

67364. Абсорбция и увлажнение. Лева, Вэнь Цзинь-юн (Absorption and humidification. Leva Max, Wen Chin-Yung), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, part II, 468—471 (англ.)

Ежегодный обзор 1955 г. Библ. 60 назв. Ю. П.

67365. Ионообмен в тонкой химической технологии. Гиллин (Ion exchange in the fine chemicals industry. Gillin James), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 12, 547—550 (англ.)

На примерах выделения примеси NaCl из р-ров протеина, выделения избытка серной к-ты из р-ров аминокислот, очистки витамина B_1, стрептомицина и неомицина описывается применение ионообмена для деионизации, нейтр-ции, обменного замещения, обменной адсорбции и обесцвечивания. В. К.

67366. Экстракция в жидкой фазе. Трейбал (Liquid extraction. Treybal Robert E.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, part II, 510—519 (англ.)

Ежегодный обзор 1955 г. Библ. 249 назв. Ю. П.

67367. Сушка. Баньоли (Drying. Bagnoli E.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, part II, 500—504 (англ.)

Ежегодный обзор, 1955 г. Библ. 119 назв. А. Р.

67368. Кинетика сушки блоков в форме параллелепипедов. Циборовский, Селецкий (Elementy kinetyki suszenia brył prostopadłosciennych. Ciborowski J., Selecki A.), Przem. chem., 1956, **12**, № 2, 89—95 (польск.; рез. русс., англ.)

Для первого периода сушки произведено определение коэфф. массопередачи (КМ) от стенок блока размером 250 × 117 × 62 *мм* при расходе воздуха от 0,3 до 1,5 *кг/м²сек*. Установлено, что КМ имеют для каждой стенки различную величину, однако характер зависимости КМ от расхода воздуха одинаков. Различие в значениях КМ для разных стенок параллелепипеда объясняется влиянием степени турбулентности. Определена зависимость КМ от шероховатости стенок. С. К.

67369. Определение удельной поверхности порошка методом проницаемости. Танака, Каваи (透過法による粉末比表面積測定の一實驗·主として一定の粒大分布を示す粉末について. 田中達夫，川合清一），化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 4, 191—193 (япон.)

Исследовано ур-ние Козени путем определения проницаемости при пропускании воздуха сквозь различные слои частиц стекла. Эти слои состояли из частиц шарообразной или неправильной формы размером в пределах 10—60 μ. Подтверждено, что уд. поверхность частиц неправильной формы может быть определена по ур-нию Козени при условии, что пористость слоя равномерна. М. Г.

67370. Влияние влажности воздуха на процессы размола и сепарации твердых тел. Хедвалль (Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf Mahl- und Separierungsvorgänge bei festen Stoffen. Hedvall Arvid J.), Z. anogran. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1—6, 165—171 (нем.)

Скорость сепарации порошков кварца, полевого шпата и шамота зависит от влажности окружающего воздуха и будет максим. при влажности воздуха от 40 до 60%. При влажности >75% наступает явление капиллярной конденсации и происходит слипание частиц. При влажности <40% частицы становятся электрозаряженными. Заряд частиц может быть устранен

путем ионизации окружающего воздуха с помощью радиоактивного излучения. Скорость размола полевого шпата зависит от влажности воздуха более, чем скорость сепарации. Увеличению скорости размола способствуют сухость продукта, нагрев его и продувка воздуха с большой скоростью. Н. Б.

67371. Некоторые свойства совокупности твердых частиц во влажном состоянии. Б а т е л ь (Einige Eigenschaften feuchter Haufwerke. B a t e l W.), Chem.— Ingr-Techn., 1956, **28**, № 3, 195—200 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривается влияние влажности на подвижность частиц зернистых материалов и на величину силы сцепления между ними. Дается подробный анализ ф-лы для определения сил сцепления между смоченными шарообразными частицами. Приводится пример использования этих сил в технике для грануляции материалов. Даются зависимости потребляемой мощности, пропускной способности и качества гранул от влажности материала, позволяющие выбрать оптимальную влажность для проведения процесса грануляции. На практич. примерах рассматривается влияние влажности на процессы грохочения, просеивания и текучесть зернистого материала. Н. Б.

67372. О закономерностях протекания химических реакций в «кипящем» слое. Л а в р о в с к и й К. П., Р о з е н т а л ь А. Л., Химия и технология топлива, 1956, № 2, 27—29

Сделана попытка качеств. определения влияния перемешивания в «кипящем» слое на протекание хим. р-ций. Даны в общем виде ур-ния для расчета распределения конц-ий по высоте слоя и конц-ии на выходе из слоя. Н. Б.

67373. Исследования реакторов с псевдоожиженным слоем частиц убывающего диаметра. Я г и, К у н и и (粒徑變化を伴う流動層反應裝置の研究，矢木榮，國井大藏），化學工學， Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 10, 500—506 (япон.; рез. англ.)

Теоретически и экспериментально исследовались реакторы с псевдоожиженным слоем (ПС) твердых частиц, диаметр которых уменьшается с течением времени. В реакторе диам. 11 см. проводились опыты по газификации смолянистого кокса в ПС в токе воздуха при широком диапазоне изменения размера частиц кокса. Сопоставление опытных данных с теоретич. выводами показало удовлетворительное совпадение. Найдены общие коэфф. скорости газификации и рассмотрено влияние слипания частиц и турбулентной диффузии в ПС на скорость протекания р-ции. С. З.

67374 К. Основы расчета нефтезаводских процессов и аппаратов. Э м и р д ж а н о в Р. Т. Баку, Азнефтеиздат, 1956, 423 стр., илл., 14 р. 50 к.

67375 Д. Некоторые вопросы теории гидродинамического сопротивления при адиабатическом течении газа с околозвуковой скоростью в трубе. Г а н д е л ь с м а н А. Ф. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. авиац. ин-т, М., 1956

67376 Д. Газовые потоки при квадратичной аппроксимации адиабаты. М ю л л е р (Gasströmungen bei quadratisch angenährter Adiabate. M ü l l e r W e r n e r. Diss. Techn. H., München, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 13, 947 (нем.)

67377 Д. Экспериментальная проверка гидродинамической теории полива. К о л ь ц о в В. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. кино-фото ин-т, М., 1956

67378 Д. Теплоотдача при пленочной конденсации чистых паров. Л а б у н ц о в Д. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. энерг. ин-т, М., 1956

67379 Д. Абсорбция летучих углеводородов каплями тяжелых углеводородов. С о м е р (Absorption of hydrocarbons of high volatility in hydrocarbon drops. S o m e r T a r i k G a l i p. Doct. diss., Univ. Maryland, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 1036—1037 (англ.)

Исследована абсорбция *н*-бутана каплями смазочного масла во время их образования, падения и в неподвижном состоянии. Изучена также растворимость летучих углеводородов, обусловленная явлением молекулярной диффузии, что позволило впоследствии оценить влияние турбулентности при образовании и падении капель. При образовании капли коэфф. массопередачи K_g (*см*³ *н*-бутана) / *сек см*²*ат*) определяется следующим эмпирич. ур-нием: $K_g/W = 1{,}86\ (D^{2,57} - 0{,}016 D^{1,39}\theta_F)^{-1}$, где W — вес капли, *г*, D — наружный диаметр каплеобразующей трубки, *см*, θ_F — время образования капли, *сек*. Конечная конц-ия *н*-бутана в р-рителе прямо пропорциональна θ_F и обратно пропорциональна $D^{1,18}$. Внутренний диаметр каплеобразующей трубки практически не влияет на K_g/W. Перенос в-ва обусловлен явлением вихревой диффузии. При падении капель различного размера с высоты 131 *см* было установлено, что значения K_g в 5—13 раз выше, чем при образовании капель, θ_F мало влияет на K_g при падении; определяющее значение имеет влияние вихревой диффузии, обусловленное турбулизацией наружной поверхности капли (вибрация). Массопередача интенсифицируется с увеличением размера капель, что объясняется возрастанием турбулентности с увеличением наружной поверхности капель. Для исследования абсорбции неподвижными каплями они помещались в пакет из стеклянных волокон, который затем располагался в колонне; абсорбировались 6 различных углеводородов (от пропана до изопентана), каждый из которых вводился в колонну в течение 2 мин. За это время р-ритель насыщался пропаном на 100%, а степень насыщения более тяжелыми углеводородами была меньшей, напр. для изопентана она составляла 74,5%. Скорость абсорбции сильно изменяется: так, р-ритель в течение первых 15 сек. насыщается *н*-бутаном на 54,8%, а в последующие 30 мин. — на 76,1% Основным преимуществом использования р-рителя в форме мелких капель является выгодное соотношение между объемом жидкости и поверхностью контакта; для того чтобы получить такое же соотношение при стекании р-рителя в виде пленки, необходимая толщина ее должна составлять ~0,4 *мм*. Ю. П.

67380 Д. Исследование процессов измельчения. З и м м (Untersuchungen über Zermahlungsvorgänge. S i m m W o l f g a n g. Diss. Techn. Hochsch., Graz, 1955 Maschinensch.), Oesterr. Bibliogr., 1956, № 1, 8 (нем.)

67381 П. Определение эффективной проницаемости для несмачивающей фазы. Б р и н к (Determination of effective nonwetting phase permeability. B r i n k K a r l C. t e n) [The Texas Co.]. Пат. США 2724963, 29.11.55

Описан способ определения проницаемости пористого твердого материала по отношению к несмачивающей фазе, частично насыщающей его поры при движении по ним гетерог. системы смачивающая жидкость — несмачивающая жидкость. Поры твердого в-ва наполняют жидким металлом при повышенном давлении, достаточным для достижения заранее установленной степени насыщения. Для получения равномерной степени насыщения во всех частях твердого тела поддерживают равномерное давление. Посредством отно-

XUM

сительно небольшой разности давлений на противоположных поверхностях твердого тела создают поток жидкого металла в порах этого тела; при этом измеряют параметры потока, необходимые для вычисления проницаемости. Ю. Д.

67382 П. Гравитационная сепарация (Gravity separation) [Stripa Gruyaktiebolag]. Австрал. пат. 165261, 6.11.55

Процесс основан на разделении по уд. весу частиц измельченной руды и другого сырья. Сепарируемый материал смешивают с водой и вспомогательным гранулированным материалом (большая часть которого состоит из кусков размером 0,05—5 *мм*). Смесь подают на горизонтально или наклонно установленный лоток, приводимый в колебательное или вибрационное движение. Более крупные куски вспомогательного материала оседают на дно лотка, образуя подвижный пласт, составляющий по объему 50—60% всей оседающей смеси. Более тяжелые куски сепарируемого материала опускаются на самое дно лотка, тогда как более легкие куски остаются на поверхности. Вся осевшая смесь постепенно перемещается от загрузочного к разгрузочному концу лотка и разделяется по крайней мере на 2 слоя. В процессе последующей обработки вспомогательный материал отделяют от этих слоев, обезвоживают и снова используют в процессе обогащения. Е. Р.

67383 П. Сепарация частиц геля. Вейс (Separation of gel particles. Weisz Paul B.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2718305, 20.09.55

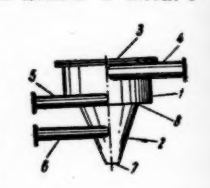
Запатентован метод разделения смеси, состоящей из частиц геля сферич. формы и частиц геля неправильной формы, но размерами, не превышающими сферич. частицы. Эта смесь, характеризуемая достаточно идентичной плотностью частиц, приводится в соприкосновение с жидкостью, плотность которой больше, чем у сухих частиц, но меньше, чем у частиц, насыщ. этой жидкостью. Контакт смеси частиц с жидкостью поддерживается так долго, пока частицы геля неправильной формы не насытятся жидкостью и потонут в ней, сферич. частицы останутся на поверхности. Ю. С.

67384 П. Устройство для эффективного центробежного разделения. Викар (Methods of and devices for effecting centrifugal separation. Vicard Pierre Georges). Пат. США 2719631, 4.10.55

Аппарат для центробежного разделения состоит из вертикальной конич. камеры *1*, тангенциально установленного питательного патрубка *2* и установленной в центре камеры конич. трубы *3* таким образом, что ее нижний край образует с камерой сепаратора кольцевой зазор *4*. Вдоль всей центральной трубы расположена спиральная щель *5*, над которой снаружи расположена перегородка *6*. Суспензия в сепараторе разделяется на две части — одна часть, содержащая наиболее крупные частицы материала, удаляется из аппарата через *4* в направлении, указанном стрелкой *A*; другая часть суспензии, направляется перегородкой *6* через *5* в *3*. Благодаря спец. форме перегородки *6* и особому устройству внутренней части центральной трубы, попавшая в нее жидкость разделяется на два потока. Один из потоков с высокой скоростью без завихрений движется вверх по трубе по стрелке *C*, а второй направляется вниз по стрелке *B*. С. К.

67385 П. Аппарат для разделения взвешенного в жидкости измельченного твердого вещества на несколько фракций под действием центробежной силы. Фонтейн (Apparatus for fractionating solids in liquid suspension thereof into more than two fractions, the particles of which differ in their reactions to centrifugal force. Fontein Freerk Jan) [Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Канад. пат. 509271, 18.01.55

Аппарат представляет собой камеру круглого сечения, делящуюся на цилиндрич. *1* и конич. *2* части. *1* закрыта сверху глухой крышкой *3*, вблизи которой помещена тангенциальная труба *4* для подачи разделяемой суспензии, а внизу имеется один из периферийных выходных патрубков *5*. Второй разгрузочный патрубок *6* помещен на *2*, в нижней части которой находится центральное выходное отверстие *7*. Патрубки *5* и *6* размещены на разных расстояниях от оси разделительной камеры. В месте стыка *2* имеет меньший диаметр, чем *1*, благодаря чему образуется кольцевое пространство *8*, к которому и подсоединяется *5*. Ю. С.



67386 П. Магнитный сепаратор с выдвижным постоянным магнитом. Варекамп (Magnetisches Filter mit einem außer Betrieb setzbaren Permanentmagneten. Varekamp Dirk Cornelis) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Пат. ФРГ 934843, 3.11.55

Предложена конструкция магнитного сепаратора для улавливания из потока жидкости ферромагнитных твердых частиц. Аппарат состоит из постоянного магнита, расположенного в цилиндрич. корпусе, и ряда направляющих пластин, которые образуют систему извилистых каналов для прохода очищаемой жидкости. Все пластины выполнены из материала с высокой магнитной проницаемостью, а корпус — из немагнитного материала. Для очистки аппарата от осевших в нем частиц предусмотрено устройство для частичного простого демонтажа аппарата (удаление магнита) и интенсивной его промывки. В. Р.

67387 П. Сепарация твердых веществ от масла (Separating solid substances from oil) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 164437, 18.08.55

Запатентован процесс выделения твердых углеводородов или их твердых комплексных соединений с мочевиной и тиомочевиной из смеси последних с маслом. Сепарация производится посредством контакта твердого в-ва (ТВ) со вспомогательной жидкостью (ВЖ), имеющей более высокую диэлектрич. постоянную, чем у масла. ВЖ мало или совсем не смешивается с маслом и с поверхностноактивным в-вом, которое прибавляется к суспензии. При этом ТВ переходит в ВЖ, и масляная фаза отделяется от ВЖ. Впоследствии ВЖ и ТВ разделяютс так, что часть использованной ВЖ вступает в предварительный контакт с подлежащей обработке смесью масла и ТВ. Ю. С.

67388 П. Устройство для непрерывнодействующих фильтров. Вейнхольд (Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Filtern. Weinhold Karl). Пат. ФРГ 910532, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 125, № 22, 5147 (нем.)]

Фильтрующая перегородка (напр., сито), на которой образовался осадок, в определенном пункте замкнутого пути подвергается действию механич. усилий, вследствие чего она приводится в колебательное движение. При этом осадок отделяется от фильтрующей перегородки и затем сбрасывается с нее. Ю. Д.

67389 П. Приспособление для стабилизации и гомогенизации жидких смесей (Vorrichtung zum Stabilisieren und Homogenisieren von Flüssigkeitsgemischen)

[Aktiebolaget Separator]. Пат. ФРГ 935426, 17.11.55

Предлагаемая установка состоит из циклона, имеющего тангенциальный входной патрубок и осевой сливной патрубок, и сосуда, расположенного под циклоном. Сливной патрубок циклона неглубоко входит внутрь сосуда. Эмульгирующее действие в циклоне достигается благодаря большой разнице скоростей между отдельными, близко расположенными слоями жидкости, вследствие чего между ними действуют силы трения. Разность скоростей возникает потому, что выходное отверстие циклона сделано небольшим. Обрабатываемая жидкость под давлением в 10—12 *ат* подается в циклон и, пройдя его, попадает в сосуд, где скорость ее резко падает и процесс эмульгирования завершается. Готовая эмульсия выходит сверху через края сосуда. Средний диаметр капель эмульсии 1,1—1,3 μ. Для получения частиц такого размера в современных гомогенизаторах необходимо иметь давление около 100 *ат*. Н. Б.

67390 П. Способ и устройство для эмульгирования жидкостей при помощи вибраций звуковой частоты. Аргамаков, Шумахер (Verfahren und Vorrichtung zum Emulgieren von Flüssigkeiten mit Hilfe von Schallwellen. Argamakoff Alexis, Schumacher Martin) [Atlas-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 933566, 29.09.55

Метод эмульгирования при помощи вибраций звуковой частоты отличается тем, что процесс проводится в присутствии ускоряющих эмульгирование твердых в-в. Роль катализаторов могут играть частицы стекла, фарфора и др., имеющие острые выступы на своей поверхности. Под действием волн частицы равномерно распределяются в энергично перемешивающейся жидкости, ускоряя ее эмульгирование. Оптимальный размер твердых частиц зависит от свойств жидкостей и частоты волн и должен выбираться эмпирич. путем. Можно применять в качестве катализатора сетки или решетки, устанавливаемые неподвижно во всем объеме жидкости. Метод эмульгирования при помощи вибраций звуковой частоты в присутствии катализирующих процесс частиц может применяться, в частности, для приготовления эмульсий типа вода — масло. В. К.

67391 П. Устройство для насыщения жидкости воздухом. Холден (Aerating device. Holden Orloff W.) [Knickerbocker Rubber Co.]. Канад. пат. 511223, 22.03.55

Устройство для насыщения жидкости воздухом состоит из следующих основных частей: цилиндрич. вертикального корпуса, концы которого представляют собой штуцера для входа и выхода жидкости; насадки, устанавливаемой на входе, и множества перфорированных дисков, расположенных один над другим на выходе жидкости. Насадка состоит из концентрически расположенных один в другом конич. тел с ребристыми наружными поверхностями. Пространство между упомянутой насадкой и дисками представляет собой смесительную камеру для жидкости и возуха, причем воздух засасывается внутрь камеры через боковые отверстия в стенке корпуса. В. Р.

67392 П. Теплоноситель, устойчивый к гидролизу. Да-Фано (Hydrolysis resistant heat transfer composition. Da Fano Ettore) [John B. Pierce Foundation]. Канад. пат. 510540, 1.03.55

Патентуется устойчивый к гидролизу теплоноситель, представляющий собой смесь тетраизопропил-, триизопропилмоноизобутил-, диизопропилдиизобутил-, моноизопропилтриизобутил- и тетраизобутилортосиликатов. Смесь, содержащая изопропил и изобутил-радикалы в отношении от 1 : 3 до 3 : 1, имеет т. кип. 190°, т. зам. —52°, вязкость при т-ре —35°<16,5 *ccm* и при т-ре 25° от 1,8 до 2,7 *ccm*. Смесь, содержащая изопропил- и изобутил-радикалы в отношении 2,5 : 1,5, пригодная для охлаждения автомоторов, имеет т. кип. 190°, т. зам. ниже—70°, вязкость при —35°<<9,6 *ccm* и при 25° <1,8 *ccm*. В. К.

67393 П. Материал, отражающий тепловые лучи. Си, Фроммелт (Heat reflective composite fabric. See Theodore S., Frommelt Horace A.). Пат. США 2726977, 13.12.55

Патентуется эластичный теплоизоляционный материал, который образуется из двух листов, соединенных между собою. Один лист состоит из сплошного тканого полотнища, на одну сторону которого наложен слой стеклянных волокон, а на другую металлич. фольга. Второй лист устроен таким же образом, но по всей поверхности его выполнены сквозные круглые отверстия. Перфорированный лист накладывается на покрытую фольгой сторону сплошного листа. Такой материал обладает малой теплопроводностью и высокой отражательной способностью. Ю. П.

67394 П. Нагревание мелкодисперсных твердых частиц (Heating finely divided solids) [Aluminium Laboratories Ltd]. Австрал. пат. 164512, 25.08.55

Предложен метод обработки мелкодисперсных твердых частиц, состоящий в образовании и поддержании горизонтального потока плотного псевдоожиженного слоя материала и нагревания его при помощи ряда нагревательных элементов, расположенных в несколько ступеней по ходу потока; при этом кол-во тепла, сообщаемого в каждой ступени, и т-ра, при которой происходит его передача, меняются в заранее установленном порядке. Патентуется также конструкция аппарата для осуществления описанного метода. В. Р.

67395 П. Холодильник регенераторного типа для газов при низкой температуре. Инага (ガス液化分離用再生式蓄冷器. 居長龍太郎). 株式會社神戸製鋼所, [Кабусики Кайся кобэ сэйкосё]. Япон. пат. 108, 11.1.54

В качестве элемента насадки в холодильнике предложено применять гофрированную металлич. полосу, изогнутую в виде спирали. Полоса состоит из стальной ленты толщиной 0,34 *мм*, покрытой с обеих сторон слоем Al толщиной 0,03 *мм*. Наличие слоев Al предохраняет насадку от коррозии при незначительном уменьшении ее теплоемкости по сравнению с теплоемкостью насадки из стальной ленты толщиной 0,40 *мм*. М. Г.

67396 П. Метод уменьшения потерь паров при их конденсации в барометрических конденсаторах. Питерсен (Process for reduction of vapor losses in barometric condenser evacuations. Petersen John L.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2723950, 15.11.55

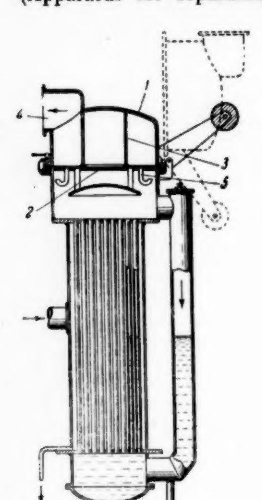
Запатентован улучшенный способ улавливания углеводородных паров с применением барометрич. конденсатора (БК). Перед поступлением в БК пары под вакуумом орошаются легкой фракцией нефти, в которой они растворяются. Окончательное улавливание несконденсировавшихся паров углеводородов осуществляется в обычных БК, охлаждаемых водой. Этот способ уменьшает кол-во эмульсии углеводородов в воде, подлежащей разделению, снижает расход циркуляционной воды на охлаждение, позволяет использовать тепло конденсируемых паров для нагревания жидких фракций, идущих на дальнейшую переработку. Э. Н.

67397 П. Способ выпаривания морской воды или рапы. Суги, Симидзу (海水又は鹹水の煎熬方法. 杉二郎, 淸水和雄), 日本專賣公社, [Нихон сэмбай кося]. Япон. пат. 1333, 26.02.55

Для предотвращения отложения карбонатов и сульфатов на поверхности выпарных аппаратов к выпариваемой морской воде или рапе добавляют Na-соль полиакриловой к-ты или Ca-соль сополимера малеиновой к-ты и винилацетата. М. Г.

XUM

67398 П. Приспособление для сепарации пара в выпарном или подобном ему аппарате. Экстром (Apparatus for separating liquid from vapor in an evaporator or the like. Eckstrom Albert W.) [Blaw-Knox Co.]. Пат. США 2718215, 20.09.55



В выпарном аппарате над вертикальной нагревающей камерой устанавливается подвижная сферич. крышка *1* и перегородка *2*, разделяющая паровое пространство на верхнюю и нижнюю зоны. *2* имеет отверстие, над которым расположена прикрепленная к внутренней стороне крышки рифленая вертикальная перегородка *3*, образующая с *2* волнистый канал. Пар и увлекаемая им жидкость поступает под крышку *1* через кольцевой зазор между *3* и *2*. Пар отводится через штуцер *4*, а жидкость возвращается в нижнюю камеру парового пространства по сливным трубам *5*. В. К.

67399 П. Способ фракционированной перегонки в вакууме: Эггер, Уэбстер (Förfaringssätt för fraktionerad vakuumdestillation. Egger C. J., Webster R.H.) [Buckeye Lab. Corp.]. Швед. пат. 150000, 17.05.55

Способ отличается тем, что жидкость предварительно подогревается до т-ры, превышающей т-ру кипения высококипящего компонента при давлении вакуумной камеры, но ниже т-ры кипения этого же компонента при давлении, при котором подогревают распыляемую в камере жидкость. Отвод неиспаренной жидкости регулируют так, чтобы на дне камеры оставалось некоторое кол-во ее с целью испарения оставшихся летучих компонентов. К. Г.

67400 П. Способ перегонки. Вегебю (Sätt vid destillering. Vegeby A. U. I.) [AB Rosenblads Patenter.]. Швед. пат. 150570, 5.07.55

Патентуется способ перегонки, при котором дистиллат конденсируют в дефлегматоре с помощью хладоагента (X). Пары X сжимаются компрессором и сжижаются в конденсаторе, размещенном в ректификационной колонне. Жидкий X дросселируется в дефлегматор. К. Г.

67401 П. Аппарат для дистилляции (Distillation apparatus) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Австрал. пат. 164771, 8.09.55

Усовершенствование ректификационной установки, состоящей из испарителя, колонны и дефлегматора, заключается в применении пленочного испарителя. В. К.

67402 П. Ректификационная колонна. Хаяси (精溜塔.林建樹), [千代田化工建設株式會社, [Тиёда како кэнсэцу кабусики кайся]. Япон. пат. 1221, 24.02.55

Описана тарелка, состоящая из двух перфорированных круглых пластин. Нижняя пластина опирается на внутренний кольцевой фланец колонны, а верхняя пластина лежит на нижней и при помощи рукоятки, расположенной вне колонны, и передаточного устройства, находящегося внутри колонны, может перемещаться по кругу или вдоль диаметра нижней пластины. Путем перемещения верхней пластины регулируется площадь свободного сечения тарелки. М. Г.

67403 П. Аппарат для абсорбции или дистилляции. Хонда, Аикава (吸收又は蒸發裝置. 本田靜一, 相河信夫). 旭化成工業株式會社, [Асахи касэй когё кабусики кайся]. Япон. пат. 1862, 22.03.55

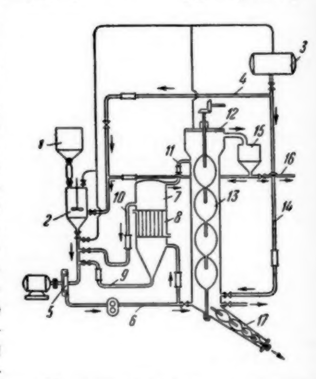
Описана колонна для абсорбции, десорбции или дистилляции, характеризующаяся тем, что между каждыми двумя соседними тарелками (ситчатыми, колпачковыми) расположены теплообменные устройства с вертикальными трубками для нагревания (при дистилляции и десорбции) или охлаждения (при абсорбции) обрабатываемых жидкостей. М. Г.

67404 П. Установка для обезвоживания. Уокер, Гласгоу (Dehydrating systems. Walker Jay P., Glasgow Clarence O.) [National Tank Co.]. Канад. пат. 516802, 20.09.55

Патентуется система непрерывной адсорбционной сушки газового потока, поступающего под избыточным давлением. Сушка газа производится в двух переключающихся адсорберах (А), один из которых служит для поглощения влаги, а другой в это время регенерируется. Основная часть газового потока, после снижения давления, поступает в один из А на сушку. Небольшая часть газового потока под повышенным давлением нагревается и направляется во второй А для его регенерации; здесь происходит десорбция влаги, которая насыщает горячий сжатый газ. Для выделения влаги из газа производится его охлаждение основным газовым потоком в спец. теплообменнике. Влага конденсируется и сепарируется, а давление газа, использованного для регенерации адсорбента, снижается, и он присоединяется к основному газовому потоку на входе в А. Переключения А производятся автоматически. Ю. П.

67405 П. Непрерывная экстракция из мелкораздробленных веществ. Аояги, Усуи (連續式微粉碎流動抽出法. 青柳喜男, 臼井千尋). Япон. пат. 314, 24.01.55

Твердые частицы из бункера *1* поступают в смеситель *2*, куда из резервуара *3* по трубопроводу *4* подается р-ритель.



Полученная суспензия подается в ударную мельницу *5*, где твердые частицы измельчаются. После этого суспензия по трубопроводу *6* поступает в классификатор *7* с подогревателем *8*. Из *7* наиболее крупные частицы возвращаются на измельчение по трубопроводу *9*, а частицы среднего размера — по трубопроводу *10*. Суспензия, содержащая наиболее мелкие частицы, по трубопроводу *11* направляется в верхнюю часть экстрактора *12*, снабженного спиральной мешалкой *13*. В нижнюю часть *12* по трубопроводу *14* из *3* подается дополнительное кол-во р-рителя. Р-ритель, содержащий экстрагированное в-во, отделяется от примеси твердых частиц на фильтре *15* и удаляется по трубопроводу *16*. Основная часть наиболее мелких твердых частиц в виде сгущенной суспензии удаляется по трубе *17*. М. Г.

67406 П. Высушивание веществ, находящихся в растворе или суспензии. Делаби (Procédé de dessication des carps en solution ou en suspension. De-

XUM

l a b y P. A. R.). Франц. пат. 1039496, 7.10.53. [Chem. zbl., 1955, **126**, № 36, 8464 (нем.)]

Р-р или суспензию распыляют в камере, находящейся под вакуумом; из образовавшихся капелек удаляют жидкость, нагревая их ИК-лучами. Ю. Д.

67407 П. Дозирующее устройство для сухих материалов. С и м о р (Mechanism for feeding measured quantities of dry chemical. S e y m o u r H a r r y R.). Пат. США 2726792, 13.12.55

Устройство состоит из бункера, неподвижной опорной плиты, расположенной горизонтально под отверстием бункера, разрыхляющего и подающего механизма, совершающего возвратно-поступательное движение и расположенного между отверстием бункера и опорной плитой. Кол-во материала, высыпающегося из бункера, зависит от скорости движения этого механизма. В. Р.

67408 П. Реакционный сосуд и способ проведения химических реакций. Х ю б н е р (Reaktionsgefäß und Verfahren zur Dürchführung chemischer Reaktionen. H u e b n e r D e n i s W i l l i a m) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 882402, 9.07.53 [Chem. Zbl , 1955, **126**, № 17, 3935—3936 (нем.)]

При проведении р-ций, в которых по крайней мере один из компонентов находится в газовой фазе и в присутствии катализатора приходит в соприкосновение с другим жидким компонентом или р-рителем (напр., прямое каталитич. гидрирование олефинов, р-ция карбонизации или гидрирование креозота), жидкий и газообразный компоненты перемещаются по реакционному сосуду противотоком, причем часть потока жидких в-в проходит через реакционный сосуд, не соприкасаясь с катализатором. Реакционный сосуд имеет не менее двух расположенных одна над другой катализаторных полок, между которыми находится псевдоожиженный слой катализатора. В качестве примера описывается проведение процесса гидратации пропилена в изопропанол при давл. 250 *ат* и т-ре 270°. Н. Б.

К реф. 67409

67409 П. Аппарат для проведения химических процессов. Н а к а м у р а, Я н о с и т а (化學反應裝置，中村清，矢ノ下 實), 新日本窒素肥料株式會社， [Синнихон тиссо хирё кабусики кайся]. Япон. пат. 1216, 24.02.55

Реагирующие жидкости поступают в аппарат по трубопроводам *1* и *2*. Вихревым насосом *3* они отбрасываются в круглый кольцевой канал *4*, где интенсивно перемешиваются и взаимодействуют. Из *4* часть продуктов взаимодействия отводится по трубопроводу *5*, а другая часть—охлаждается или нагревается в теплообменнике *6* и возвращается в аппарат. М. Г.

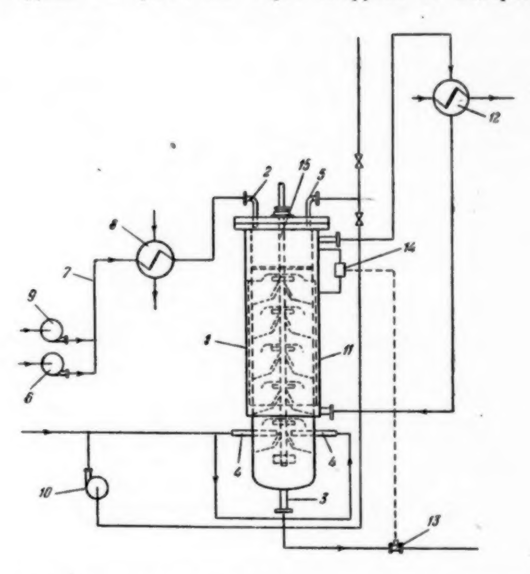
К реф. 67410

67410 П. Аппарат для осуществления реакций между газом и мелкораздробленным материалом. Л о н (Process and apparatus for carrying out reactions of gases with fine grained substances. L o o n W i l l e m v a n) [De Directie van de Statsmijnen in Limburg]. Канад. пат. 509666, 1.02.55

Аппарат для эффективного контактирования газов с мелкораздробленным материалом представляет собой вертикальную цилиндрич. башню *1*, в которой смонтирован ряд конусных перегородок *2*. Каждая перегородка имеет центральную трубку *3* для прохода поднимающихся снизу газов, расположенную под углом к оси *1*, а также по одной вертикальной боковой трубке *4* или *5*, по которым перемещается твердый материал. А. Р.

67411 П. Противоточный аппарат для контактирования жидкости и газа. Б е й л и (Counterflow liquid-gas contact apparatus. B a i l e y A l t o n E.) [National Cylinder Gas Co.]. Пат. США 2717202, 6.09.55

Аппарат предназначен главным образом для гидрогенизации хлопкового, соевого и других масел и представляет собой колонну *1*, разделенную по высоте на ряд камер. Масло поступает в колонну через патрубок *2* и удаляется через патрубок *3*. Водород



вводится через две трубы *4* в нижней части колонны, а выходит через патрубок *5* в ее крышке. Масло подается в колонну насосом *6* по трубопроводу *7*, снабженному подогревателем *8*. Катализатор для гидрогенизации можно подавать по тому же трубопроводу насосом *9*. В случае необходимости посредством насоса (или компрессора) *10* может быть осуществлена рециркуляция водорода. Колонна снабжена рубашкой *11*, через которую может циркулировать теплоноситель, причем в циркуляционный контур включается теплообменник *12*. При гидрогенизации масла эта система используется для охлаждения колонны *1*. На выходной линии для масла установлен вентиль *13* для автоматич. регулирования открытия или закрытия линии в зависимости от уровня жидкости в колонне, определяемого чувствительным регулятором *14*. По оси колонны проходит вертикальный вал *15*, имеющий верхний привод. На валу укреплены шестилопастные крыльчатки, по одной в каждой камере, служащие для перемешивания жидкости. Ю. С.

67412 П. Устройство для обработки химически активных веществ с помощью вибраций. В е н к (Einrichtung zum Schwingungsbehandeln von chemisch aktiven Stoffen. W e n k P a u l) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 934288, 20.10.55

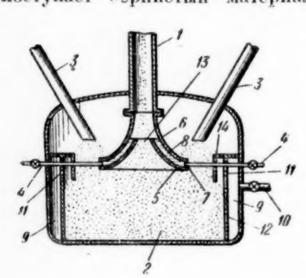
Обработка жидкости с помощью вибрации проводится с целью ее очистки или проведения в ней различных физ. или хим. превращений. Аппарат представляет собой резервуар из кислотостойкого материала с керам. дном; колебания от электромагнитного вибратора через керам. мембрану (дно резервуара) с ферромагнитным покрытием передаются на обрабатываемую жидкость, которая находится внутри резервуара. С. Т.

67413 П. Предотвращение испарения жидкости в резервуарах. Х а я с и (液體貯槽の蒸發損失防止法 · 林建樹) [千代田化工建設株式會社, [Тиёда кагаку кенсэцу кабусики кайся]. Япон. пат. 819, 11.02. 55

На поверхность летучей жидкости, находящейся в резервуаре, который имеет постоянное сечение по всей высоте, помещают плавающую непроницаемую для паров пластину. Форма и размеры пластины выбирают таким образом, чтобы между ее краями и боковыми стенками резервуара по всему периметру оставался небольшой зазор, в который заливают смесь водн. р-ра Na_2CO_3 с водн. р-ром $Al_2(SO_4)_3$ и сапонина. При взаимодействии р-ров выделяется CO_2 и образуется пена, которая стабилизируется получающимся при взаимодействии $Al(OH)_3$. М. Г.

67414 П. Питание пневматической подъемной трубы зернистым материалом. Ч е л а н и (Feeding granular particles into a gas lift. C e l a n i P a s q u a l e J.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2723180, 8.11.55

Нижний конец подъемной трубы *1* опущен в закрытый бак *2*, куда из реактора самотеком по трубам *3* поступает зернистый материал. Предлагается способ ввода частиц материала в подъемную трубу, уменьшающий истирание последней частицами. Основная часть транспортирующего газа («первичный газ») поступает в *1* по кольцевому проходу между двумя фасонными деталями *5* и *6*. Снизу проход плотно закрыт кольцом *7*, сквозь которое введены трубы *4* для подачи первичного газа; между деталями *5* и *6* поставлен ряд радиальных перегородок *8*, выпрямляющих поток газа и направляющих его вверх по кольцевому проходу. Вокруг нижней части *2* идет кольцевой коллектор *9*, куда по трубам *10* подводится остальная часть транспортирующего газа («вторичный газ»). Газ через отверстия *11* во внутренней стенке *12* коллектора проникает в слой материала, лежащий в баке, переводит его в псевдоожиженное состояние и выталкивает через отверстие *13* в подъемную трубу. Здесь частицы материала подхватываются кольцевым потоком первичного газа и уносятся вверх по *1*. Отверстия *11* защищены кольцевой перегородкой *14* от засыпания материалом. Благодаря центральному вводу частиц и периферийному, направленному прямо вверх кольцевому потоку входящего первичного транспортирующего газа, эрозия входной части подъемной трубы сводится к минимуму. Предложена другая конструктивная модификация аппарата в которой вторичный газ вводится по центральной трубе, а первичный газ — по спиралеобразному каналу. С. З.



См. также: Процессы: гидродинамич. 64663, 65692, 65777, 65797, 65861, 65937, 65995, 66001, 66329, 66913, 66956, 67023, 64760; тепловые 64656, 65702, 65720, 65793, 65876, 66912, 67117, 67470; механич. 65815, 65873, 65939, 66801; массопередачи 64441, 64628, 64641, 65965, 66051, 66086, 66328, 66590, 66807, 66893, 66897, 66907, 66908, 66949. Др. вопр. 65776, 66578

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

67415. Автоматизация производства. М о р л и (Towards the automatic factory. M o r l e y D e r e k W r a g g e), New Zealand Electr. J., 1955, **28**, № 4, 129—130 (англ.)

Популярный обзор применения вычислительных устройств для управления автоматизированным произ-вом в промышленности (в том числе в химической, пищевой пром-сти и машиностроении). О. К.

67416. Применение радиоактивных изотопов для автоматизации производственных процессов. К о л (Radioisotopes in process instrumentation. K o h l J e r o m e), Instrumentation, 1955, **7**, № 6, 27—31 (англ.)

Применение радиоактивных изотопов для контроля и регулирования плотности, уровня жидкости и сыпучих материалов, давления газов, толщины бумаги и других ленточных материалов, скорости износа подшипников, толщины покрытий и определения эффективности смешения и скорости циркуляции катализатора. И. И.

67417. Новое в области автоматизации процессов. Х а у (Recent developments in process instrumentation. H o w e W. H.), Canad. Chem. Process., 1956, **40**, № 3, 84—86, 88—90 (англ.)

Сообщение о новых работах фирмы Foxboro. Для регулирования фракционной колонны применен регулятор, поддерживающий перепад давления на всей колонне или между низом и 2/3 высоты колонны. Этим способом удается с помощью стандартных регуляторов поддерживать стабильный режим колонны. Другой способ регулирования заключается в том, что в колонну встраивается термопатрон, заполненный эталонной жидкостью. Измеряется разность давлений паров жидкости в этом термопатроне и в колонне. При соответствии состава жидкости в колонне составу эталонной жидкости эта разность давлений равна нулю. Можно также применить для регулирования перепад т-ры на тарелках колонны. Приведены графики, показывающие зависимость перепада т-ры на тарелках от состава жидкости в колонне. Измеряя разность т-р рабочей и сравнительной жидкостей при их кипении можно также определять состав жидкости, в частности таким образом можно определять содержание спирта в конденсате. Измеряя разность т-р или давлений конденсации чистого пара и пара, содержащего воздух, можно определять содержание неконденсирующихся примесей в паре. Разработан спец. прибор для измерения кол-ва тепла, отдаваемого или потребляемого теплообменником. В приборе имеется два термометра сопротивления, установленных до и после исследуемого теплообменника, и расходомер, который измеряет весовой расход протекающего агента. При помощи спец. устройства показания расходомера преобразовываются в напряжение электрич. тока, пропорциональное расходу жидкости. Это напряжение питает мост, в который включены термометры сопротивления. Напряжение выхода моста пропорционально произведению расхода жидкости и разности т-р до и после теплообменника, т. е. кол-ву тепла. Термометры сопротивления изготовлены из никеля, и их характеристики сделаны логарифмическими, чем исключено влияние абс. значения т-ры. Разработано устройство, уменьшающее перерегулирование в момент пуска системы с пневматич. изодромным регулятором. Устройство

XUM

состоит из реле давления, которое при повышении давления в линии к регулирующему клапану выше определенного значения (клапан в крайнем положении) отключает сильфон изодрома от этой линии и присоединяет его к источнику определенного давления. Проводились работы по регулированию процессов по окислительно-восстановительному потенциалу р-ра, измеряемому Pt- и каломелевым электродами. В качестве вторичного прибора применен стандартный электронный потенциометр. Для измерения расходов жидкостей разработан электромагнитный расходомер. Миним. размеры расходомера (диам. 50 *мм*) ограничиваются уровнем помех. При этом сечении и применяемой напряженности магнитного поля получаются э. д. с. порядка 3 *мв* при скорости протекании жидкости 1 *м/сек*. Такие расходомеры выпускаются для трубопроводов от 50 до 600 *мм*. И. И.

67418. **Современные проблемы регулирования в химической промышленности. Хенгст** (Moderne Regelprobleme in der chemischen Technik. Hengst K.), Chem. Ingr-Techn., 1956, **28**, № 5, 317—318 (нем.; рез. англ., франц.)

На примерах регулирования т-ры эксперим. камеры, искусств. климата и режима полимеризационного котла рассматривается целесообразность ввода в систему регулирования вспомогательных импульсов и применения метода каскадного регулирования. При регулировании т-ры в полимеризационном котле применялось каскадное регулирование с использованием двух пропорциональных регуляторов, один из которых регулировал т-ру в рубашке обогрева, а второй переставлял задатчик первого в зависимости от т-ры в полимеризаторе. Отклонения т-ры в котле не превышали 1°. М. Л.

67419. **Электронное регулирование промышленных процессов. Росдорп** (Elektronische Regelung industrieller Prozesse. Roosdorp H. J.), Philips' techn. Rundschau, 1955, **17**, № 2, 63—73 (нем.)

Рассматривается система автоматич. регулирования т-ры печи. Приведен ряд возможных вариантов исполнения системы двухточечного и многоточечного регулирования, схемы пропорционального, интегрального, дифференциального и смешанного регулирования. Рассматриваются также схемы программного и вибрационного регулирования. Указываются недостатки и преимущества приведенных схем. М. Ф.

67420. **Исправление к статье «Применение электронных приборов». Болс** (Errata. Balls B. W.), Chem. Prod., 1954, **17**, № 8, 307 (англ.)

К РЖХим, 1955, 21577. Ошибочно указана частота 17 000 *гц*, следует читать 1,7 *Мгц*. Ю. Р.

67421. **Условные изображения измерительных, регулирующих и сигнализирующих приборов и аппаратов для промышленных установок. Бадя** (Reprezentarea convenţională a aparatelor de măsurat, reglat şi semnalizat, pentru instalaţiile industriale. Badea L.), Standardizarea, 1955, **7**, № 4, 11—15 (рум.; рез. русс.)

Приводится краткое описание рекомендуемых в других странах способов условного изображения измерительных, регулирующих и сигнализирующих приборов и аппаратов для промышленных установок и предлагается метод условного изображения этих приборов в рабочих чертежах проектов по автоматизации и контролю. Г. Ф.

67422. **Емкостные электронные уровнемеры. Бутвиль** (Les Jaugeurs électronique à capacité. Bouteville R.), Electronique industr., 1956, № 8, 73—75, 77 (франц.)

Описан уровнемер с емкостным чувствительным элементом (ЧЭ). Для диэлектрич. жидкостей ЧЭ состоит из двух коаксиальных металлич. цилиндров. Для проводящих жидкостей ЧЭ состоит из изолированного металлич. цилиндра; второй обкладкой конденсатора служит сама жидкость. Приведена схема электронного моста, питающегося переменным током, для измерения емкости. Для сигнализации уровня вместе с ЧЭ монтируется на заданном уровне дополнительная емкость. Соединение ЧЭ с мостом осуществляется коаксиальным кабелем. Схема успешно работает уже несколько лет для измерения уровня в резервуарах жидкого пропана. З. Х.

67423. **Влияние эксплуатационных условий на показания измерителя уровня жидкости. Берне** (Der Einfluss der Betriebsverhältnisse auf die Anzeige von Flüssigkeitsstandmessern. Bernet E.), Technica (Suisse), 1956, 5, № 8, 399—401 (нем.)

За счет разности плотностей дифманометрич. уровнемеры и обычные водомерные стекла, установленные на котлах, дают при эксплуатации на большей части шкалы показания, слишком заниженные против действительного положения уровня жидкости. Для осуществления надежного контроля уровня предлагается, принимая во внимание действительные эксплуатационные условия, уменьшать деления на шкале отсчета показаний или исправлять отсчет каким-либо корректирующим устройством. Подробно излагается метод градуировки уровнемеров по производственным условиям. Приводятся численные примеры. М. Л.

67424. **Анализ динамики процесса регулирования уровня. Сандерс** (Improving a level-control process by dynamic analysis. Sanders Carl W.), Instrum. and Automat., 1955, **28**, № 11, 1918—1919 (англ.)

Анализ динамики процесса регулирования уровня гидрозатвора между двумя емкостями показал, что источником плохой работы автоматич. регулятора является резонанс в соединительной линии между емкостями. Для повышения собственной частоты контура регулирования соединительная линия была уменьшена до минимума и, кроме того, поплавковый измеритель заменен мембранным, с меньшим переменным объемом. Еще лучше применение пневмодатчика с силовой компенсацией. И. И.

67425. **Специальные дроссельные устройства для измерения расхода при малых числах Рейнольдса. Джориссен** (Discharge measurements at low Reynolds numbers — special devices. Jorissen A. L.), Trans. ASME, 1956, **78**, № 2, 356—368 (англ.)

Разработаны дроссельные устройства для измерения расхода при малых числах Re. Для этих целей разработана диафрагма (Д) с двойной фаской, расточка которой выполнена в виде двух конусов, соединенных между собой короткой цилиндрич. частью. В некоторых условиях такие Д могут работать до Re = 50. Некоторые исследователи получили постоянство коэфф. расхода с точностью до ±0,5% для Re до 1000 и с точностью до ±2% для Re до 400. Другим устройством для измерений при малых Re является двойная Д, состоящая из двух Д с разными расточками, установленными друг после друга. Для правильной работы такого устройства необходимо выбрать соответствующие диаметры обеих Д и расстояние между ними. Д без цилиндрич. расточки также позволяет работать при значительно большем диапазоне Re, чем обычная Д. С успехом применяется также Д с закруглением на входе. Радиус этого закругления равняется толщине Д. Кроме того, можно применять цилиндрич. сопло, состоящее из отрезка трубы определенных длины и диаметра, вставленной в трубопровод, а также цилиндрич. сопло с диффузором. И. И.

67426. **Коэффициенты расхода диафрагм для чисел Рейнольдса от 4 до 50 000. Айверсен** (Orifice coefficients for Reynolds numbers from 4 to 50,000.

Iversen H. W.), Trans. ASME, 1956, 78, № 2, 359—364 (англ.)

13 исследователей проводили испытания диафрагм с острой кромкой с целью получения стандартных коэфф. расхода для чисел Рейнольдса от 4 до 50 000 и для отношений диаметра расточки к диаметру трубы от 0,1 до 0,8 при различных способах отбора давлений. Наличие разброса результатов испытаний не дает возможности определить достаточно точных коэфф. расхода. И. И.

67427. Влияние сопротивления вентиля в линии до диафрагмы на точность измерения. Мердок, Фолц, Грегори (Effect of a globe valve in approach piping on orifice-meter accuracy. Murdock J. W., Foltz C. J., Gregory Clarence Jr), Trans. ASME, 1956, 78, № 2, 369—371 (англ.)

Проводились исследования влияния сопротивления вентиля в линии до дисковой острой диафрагмы при различных расстояниях этого вентиля от диафрагмы. Испытания проводились на воде и паре. Результаты испытаний показали, что при соотношении диаметров диафрагмы и трубы, меньших, чем 0,75, погрешность от установки вентиля на расстоянии 6 диам. трубопровода до диафрагмы вызывает погрешность, не превышающую ±2%. Приведена таблица, показывающая, что расстояние между вентилем и диафрагмой может быть значительно уменьшено против требований норм без возникновения дополнительной погрешности. Испытания были также проведены при вентиле, закрытом до 20% проходного сечения, и при разных способах отбора давления. Соотношение диаметров больше 0,75 не рекомендуется, так как при этом сильно увеличивается разброс показаний расходомера. И. И.

67428. Калибровка расходомеров. Рейкерт (Special vs square root flow meter calibration. Reichert Herman A.), JSA Journal, 1955, 2, № 11, 494—496 (англ.)

При измерении расхода газов с помощью дроссельных органов для небольших перепадов давлений рекомендуется учитывать сжимаемость газов. Приводятся метод расчета и пределы необходимости учета сжимаемости. По результатам расчета рекомендуется корректировать кулачки соответствующих измерительных вторичных приборов. Ю. П.

67429. Регулятор расхода с фотосопротивлением. Ле-Шевалье, Леле (Un régulateur de débit a cellules photorésistantes. Le Chevallier M., Leleu M.), Electronique industr. 1956, № 6, 191—194 (франц.)

Регулятор состоит из ротаметра, регулирующего клапана с двумя электромоторами, двух фотосопротивлений, обнаруживающих отклонения поплавка от заданного положения, и релейной схемы включения мотора для закрытия или открытия клапана. Схема собрана на двух тиратронах с холодным катодом. З. Х.

67430. Устройство для создания заданной периодичности изменения расхода в потоках. Питерсон (Apparatus for the production of a desired periodic flow in fluids. Peterson V. R.), J. Scient. Instrum., 1955, 32, № 2, 76—77 (англ.)

Даны описание и конструктивная схема устройства для изменения потока жидкости, отличающегося вращающимся диском, профиль которого определяет переменную величину отверстия истечения и соответствующую периодичность величины расхода (по заданной программе). К. Ш.

67431. Регулятор температуры с термистором. Бюдан (Régulateur de température à résistance C. T. N. Budan L.), Electronique industr., 1956, № 8, 70—72 (франц.)

Перечислены все параметры и подробно описан принцип действия схемы для регулирования т-ры небольших объектов с электроподогревом. Схема работает на тиратроне, сетка и катод которого включены в диагональ измерительного моста. Нагревательный элемент объекта включен в анодную цепь. Для регулирования т-ры больших объектов в анодную цепь тиратрона включается реле. З. Х.

67432. Практические проблемы измерения концентраций тонкой пыли. Хазенклевер (Praktische Probleme der Feinstaubmessung. Hasenclever D.), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1956, 9, № 1, 11—17 (нем.)

Описаны конструкция и работа наиболее совершенных приборов для определения конц-ии пыли в воздухе: фильтрующий прибор Мартиуса, основанный на гравиметрич. принципе, оптич. прибор — тиндалометр, основанный на эффекте Тиндаля, а также два прибора различной конструкции, в основу которых положен принцип термодиффузии — термопреципитатор и кониметр типа HS. Для каждого из описываемых приборов указаны область применения, оптимальные условия работы и средняя ошибка измерения. Автор считает необходимым создание приборов для определения конц-ии пыли с величиной частиц порядка 0,001 μ (пыль, образующаяся при атомных взрывах). Н. Б.

67433. Быстродействующий влагомер ЛПГ. Лесюис А., Глебов С., Мукомол.-элеват. пром-сть, 1956, № 4, 16

Сообщается о переносном быстродействующем диэлкометрич. влагомере ЛПГ для определения влажности зерновых, бобовых и масличных культур, конструкция которого разработана Центральной научно-исследовательской лабораторией Укрглавrасжирмасло. Приводятся электрич. схема прибора и описание принципа его действия. Как показали предварительные испытания, на определение влажности зерна при помощи влагомера ЛПГ затрачивается ⩽2—3 мин. М. Л.

67434. Электронный измеритель влажности джута; принцип действия и конструкция. Банерджи, Сен (An electronic moisture meter for jute: its design and construction. Banerjee B. L., Sen M. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, A15, № 1, 24—28 (англ.)

Разработан переносный прибор для измерения влажности джутового волокна как в тюках, так и в свободном виде. Прибор представляет собой катодный вольтметр, измеряющий падение напряжения на высокоомном сопротивлении, через которое идет ток через джутовое волокно. Таким образом, измеряется электропроводность волокна в пределах от 10^6 до 10^{10} *ом*. Прибор питается от сухих батарей и имеет три предела измерения: 10—22%, 22—37% и 37—100% содержания влаги. Точность измерения ±0,5% на первых двух пределах и от ±1 до ±5% при большом содержании влаги. Щуп прибора состоит из эбонитовой пластинки, на которой смонтированы пять пар латунных иголок длиной 13,5 *мм*. Расстояние между иголками 25 *мм*. Щуп имеет ручку из пластмассы, при помощи которой он прижимается рукой к исследуемому материалу. Калибровка прибора произведена путем измерения влажности ~100 тюков джута. И. И.

67435. Надежность сигнализаторов горючих. Рандалл, Ханстад (The reliability of combustible gas alarms. Randall R. A., Hunstad N. A.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1954, 15, № 4, 261—266 (англ.)

Проводились испытания термохим. газоанализаторов-сигнализаторов наличия горючих газов или паров в воздухе. Испытывались семь приборов. Продолжительность испытаний — от 1 до 2 месяцев. Все приборы работают по принципу определения теплового эффекта от сгорания горючего компонента на каталитически активной нагретой током Pt-нити. Рабочая и сравни-

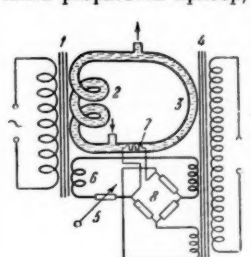
тельная нити включены в мостовую схему, в диагональ которой включен регистрирующий вторичный прибор и реле. Во время испытаний через приборы непрерывно пропускался воздух, согласно инструкциям изготовителей, а 2 раза в неделю пропускалась смесь воздуха с горючим газом, в качестве которого применялись: *н*-пентан, природный газ и *н*-пентан с тетраэтилом Pb. Последний газ служил для имитации этилированного горючего. Нулевые показания приборов записывались ежедневно, а коррекция нулевой точки производилась раз в неделю,за исключением случаев чрезмерного отклонения. Испытания показали, что: а) только 2 прибора работают удовлетворительно; б) даже лучшие приборы требуют периодич. проверки по графику; в) особые меры предосторожности необходимы при этилированном горючем; г) выпускаемые приборы могут обеспечить надежную сигнализацию или защиту от появления в воздухе горючих примесей при условии правильной эксплуатации. И. И.

67436. Кондуктометрические измерения в жидкостях промышленных процессов. Наттинг (Conductivity measurement in industrial process liquids. Nutting D. Colver), Instrum. Practice, 1956, **10**, № 4, 300—308 (англ.)

Обзор применений метода измерения электропроводности жидкостей и рекомендации по выбору материала электродов и ячейки, схемы, включая температурную компенсацию и способ пропускания жидкости через ячейку. И. И.

67437. Низкочастотный безэлектродный прибор для измерения электропроводности жидкостей. Шаламон, Свиток (Nízkofrekvenčný bezelektródový merač vodivosti kvapalín. Šalamon Miroslav, Svitok Peter), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 1, 10—14 (чеш.; рез. русс., англ.)

Для измерения электропроводности жидкостей, в частности H_2SO_4, без непосредственного с ней контакта разработан прибор, работающий на частоте 50 *гц*. Основой прибора является дифференциальный трансформатор *1* (см. рис.), одна из вторичных обмоток которого выполнена в виде трубки *2*, по которой протекает исследуемая жидкость. Индуктируемый в жидкости ток протекает по трубке *3* первичной обмотки входного трансформатора *4* усилителя потенциометра типа ЭПД. Балансирный мотор этого потенциометра изменяет сопротивление *5* в цепи другой обмотки *6* трансформатора *1*, э. д. с. которой направлена навстречу э.д.с., индуктированной в трубке с жидкостью. Таким образом, схема автоматически компенсируется. Для компенсации изменений т-ры установлен термометр сопротивления *7*, включенный в мостовую схему *8*, напряжение разбаланса которой также подается на входной трансформатор *4* усилителя. Чувствительность опытного образца прибора 0,2% при уд. сопротивлении 0,2161 *ом/см*. Температурная компенсация работает удовлетворительно в диапазоне от 20 до 40°. И. И.



67438. Автоматизация как средство повышения эффективности использования топлива. Клэр (Instrumentation as an aid to fuel efficiency. Clare R.), Instrum. Practice, 1955, **9**, № 8, 752—755 (англ.)

Обзор современного состояния автоматизации котельных и плавильных установок. Сформулированы требования, предъявляемые к контролю процесса, приведен перечень контролируемых параметров, проанализировано их значение для повышения к. п. д. и улучшения эксплуатации установки, даны рекомендации по выбору типов приборов и приведены технико-экономические показатели автоматизации. А. Л.

67439. Новое в применении электроники на трубопроводах. Кин (What's new in pipeline electronics? Keane C. C.), Oil and Gas J., 1955, **53**, № 40, 92—95 (англ.)

Применение электроники для контроля работы насосных станций (дистанционная передача показаний измерительных приборов в центральный пункт и др.), а также для испытаний трубопроводов. Ю. Г.

67440. Регулирование кислотности масла. Девенпорт, Бенджамин («The acid test» for butter. Davenport Roger J., Benjamin G. J.), Instrumentation, 1955, **7**, № 6, 34 (англ.)

Для улучшения качества сливочного масла нейтр-ция (Н) сливок производится автоматически путем добавления нейтрализующего в-ва в зависимости от pH. Н производится под вакуумом, что позволяет быстрее удалять продукты Н и тем самым избежать посторонних запахов масла. Приведена принципиальная схема установки Н. И. И.

67441. Электронное регулирование на нефтеперегонных заводах. Гуэррини (La regolazione elettronica per impianti di raffineria. Guerrini Franco), Rivoluzione industr., 1955, **3**, № 25, 73—75 (итал.)

Описание электронного регулятора (с пропорциональным, интегральным и дифференциальным действиями) и щитов с регистрирующими и измерительными приборами, установленных на некоторых нефтеперегонных з-дах английской фирмой Evershed and Vignoles. В. Р.

67442. Новая система централизованного управления разветвленным нефтепроводом. Экхардт (Badger pipe line to use a new centralized control system to handle complex dispatching. Eckhardt Paul K.), Petrol. Engr, 1955, **27**, № 2, D6 — D10, D12 — D13 (англ.)

Применение системы телеуправления из диспетчерского пункта перекачкой нефтепродуктов по разветвленному нефтепроводу. На щите с мнемонич. схемой изображены задвижки и насосы, установлены индивидуальные ключи управления и сигнальные лампы. Световые стрелки указывают направление потоков. Сигналы контроля и управления передаются по общей линии связи в виде последовательности длинных и коротких импульсов. Предусмотрены различные блокировки, проверка, аварийная сигнализация и т. д. Система разработана фирмой Union Switch and Signal Co., США. В. Р.

67443. Электронные промышленные приборы на текстильных фабриках. Вальтер (Electronic industrial instrumentation in textile mills. Walter Leo), Text. Manufacturer, 1955, **81**, № 362, 92—97 (англ.)

Электронные методы контроля производственных процессов в текстильной пром-сти Англии. Приведены примеры применения измерителя влажности, цветомера, измерителя натяжения нити, регуляторов т-ры. Описан шеститочечный электронный потенциометр со скоростью каретки 5 сек. на всю шкалу. Описаны фотоэлектрич. счетчик на конвейерной линии по произ-ву сумок, схема установки для автоматич. разрезки изделий, управляемой от фотоэлемента, схема фотоэлектрич. устройства для предохранения руки рабочего от попадания в отжимные ролики, схема автоматич. регулирования направления ткани при помощи фотоэлементов, установленных на ее кромках, и др. Г. Ш.

7444. Автоматизированная отбелка бумажной массы. Стернс, Салливан, Уэлш (Push-button pulp bleaching. Stearns W. J., Sullivan

J. J., Welch A. W.), Instrumentation, 1955, 7, № 6, 16—17 (англ.)

Автоматизирована установка четырехступенчатой отбелки бумажной массы производительностью 150—300 *т/сутки*. Пуск всех 4 ступеней производится с 4 пультов управления, находящихся на центральном диспетчерском пункте. Кнопки пуска сблокированы так, что исключается возможность неправильных операций. При отказе какого-либо мотора в период пуска или эксплуатации все обрудование автоматически отключается и подается звуковой сигнал. После пуска установка работает автоматически и контролируется с центрального щита с мнемосхемой процесса, в соответствующих местах которой помещены малогабаритные вторичные приборы измерителей параметров процесса. Передача показаний на центральный щит пневматич. Измерение т-ры производится термопарами с электронными электропневматич. преобразователями. Измерение расхода сырья на хлорную башню производится трубой Вентури с продувкой импульсных линий водой. Для измерения расхода хлорной воды установлена диафрагма из пластмассы в гуммированных фланцах. Установка управляется одним оператором в смену. И. И.

67445 П. Клапаны для отбора проб с соленоидным приводом (Solenoid-actuated sampling valves) [Mine Safety Appliances Co.]. Англ. пат. 707696, 21.04.54

Патентуется конструкция газораспределительного клапана с соленоидным приводом для отбора проб газа с целью анализа из различных точек (помещений). И. З.

См. также: Опред. истираемости огнеупорных материалов 65694. Опред. вязкости и упругости пеномассы 65804. Дозатор для бетономешалки 65815. Опред. глубины жидкости 65941

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

67446. Полярографический метод в диагностике профессиональных заболеваний. Витвицкая, Витвицкий (Metoda polarograficzna w rozpoznawaniu chorób zawodowych. Witwicka Jadwiga, Witwicki Jerzy), Ochrona pracy, 1955, 9, № 8, 239—241 (польск.; рез. русс.)

Полярографический метод (ПМ) позволяет определить наличие токсич. в-в в крови, моче, выдыхаемом воздухе и с успехом заменяет громоздкий метод Ван-Слейка для определения кислорода в крови. В случае применения Pt-микроэлектродов и катодного осциллографа ПМ дает возможность производить колич. определение биологически важных в-в непосредственно в организме, ПМ используется также для распознавания профессиональных заболеваний на основе исследования превращения белковых субстанций (изучение каталитич. белковых волн в присутствии соли кобальта в аммониевом буфере по р-ции Брдички). И. С.

67447. «Опасная» химия. Васнер (Die «gafährliche» Chemie. Wasner Fritz), Chemiker-Ztg., 1955, 79, № 23, 802—804 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Приведены профсоюзные статистич. данные по ФРГ за 1949—1951, 1953 гг. о несчастных случаях (НС) в 14 отраслях пром-сти. Н. С.

67448. Профессиональные болезни аллергического характера. Мольфино (Malattie allergiche professionali. Molfino Francesco), Folia med., 1953, 36, № 3, 160—180 (итал.)

Изложены современные взгляды на происхождение профессиональных болезней аллергич. характера, вызываемых различными агентами. Дается характеристика методов их предупреждения и лечения. А. И.

67449. Проблемы постройки и размещения новых хлорных заводов в Югославии. Сеферович (Problemi izgradnje i lokacije novih kloralkalnich elektroliza u FNRJ. Seferovič Branko), Kemija u industriji, 1956, 5, № 4, 64—68 (хорв.; рез. англ., франц., нем.)

67450. К вопросу об аллергии к хрому. II. Профилактические исследования на шиферном заводе. Дарабаш, Фюлёп (Adatok a króm-allergiához. II. Ipari bőrszűrővizsgálatok a palagyárban. Darabos László, Fülöp József), Börgyágy. és venerol. szemle, 1954, 8, № 5, 142—146 (венг.; рез. русс., нем.)

507 рабочих шиферного з-да было подвергнуто клинич. обследованию с применением эпидермальных проб. Положительные р-ции на цемент получены у 37,6% обследованных, на хром у 8,4%, на скипидар у 7,7%. При положительных р-циях на цемент повышенная чувствительность к хрому наблюдалась в 5 раз чаще, чем при отрицательных р-циях, причем у женщин — в 2 раза чаще, чем у мужчин. В случаях положительных р-ций на хром пробы на повышенную чувствительность к цементу дали в 75% случаев положительный результат. У 70 рабочих при осмотре был обнаружен дерматоз, у 61 в прошлом были отмечены кожные заболевания. Экзема, вызванная цементом, наблюдалась у 43 человек; 64% больных экземой дали положительную р-цию при эпидермальных пробах на чувствительность к хрому. П. Д.

67451. Исследование отравления бензолом. Сообщение I. Массовое отравление бензолом на резиновом производстве. Мацуно, Хонэ, Сато, Оно, Маэда, Когурэ, Огава (ベンゾオール中毒に關する研究.第 I 報.某ゴム工場の集團ベンジオール中毒發生の概要. 松野與七郎, 本江卓, 佐藤二三男, 小野孝一, 前田利明, 本暮恭平, 小川五月), 日大醫學雜誌, Нитидай игаку дзасси, Nihon Univ. Med. J., 1955, 14, № 1, 57—62, 71 (япон.; рез. англ.)

У 9 отравленных бензолом рабочих была установлена лейкопения с относительным лимфоцитозом, гипохромная анемия. В моче определено уменьшение кол-ва неорганич. сульфатов. Уменьшенным оказалось также кол-во альбумина и α- и β-глобулина. Функция печени была практически поражена у всех пострадавших. Тяжесть симптомов объясняется длительностью работы пострадавших на ф-ке. И. С.

67452. Определение паров бензина и бензола методом линейно-колористического анализа. Козляева Т. Н., Ворохобин И. Г., Тр. науч. сессии Всес. н.-и. ин-та охраны труда, 1954 (1955), № 1, 210—217

67453. Токсикологические вопросы в промышленности пластических материалов. Свойства, применение, токсикология. Часть I. Бланшар Е. (Problèmes toxicologiques dans l'industrie des matières plastiques. Propriétés-Utilisation-Toxicologie. I. Partie. Blanchart A.), Pact, 1953, 7, № 4, 269—274 (франц.)

Кратко описано токсич. действие основных мономеров (акрилонитрила, метилметакрилата, хлоропрена, фенола, формалина). Указано, что продукты их полимеризации в большинстве случаев нетоксичны для человеческого организма. Кратко рассматриваются токсичность и характер действия наиболее часто применяемых пластификаторов (фосфористые эфиры, фталевые

эфиры, ароматич. хлоропроизводные, гликоли и их производные, антраценовые, масла) и р-рителей (спирты, амиды, амины, эфиры, гликоли и др.). Я. М.

67454. **К токсикологической оценке метилакрилата.** **Карпов Б. Д.,** Гигиена и санитария, 1955, № 8, 19—22

Установлено, что пары метилакрилата (I) обладают наркотич. действием. Миним. смертельная конц-ия I для белых мышей — 9,3 *мг/л*. Раздражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей и глаз человека наступает при 0,25—0,5 *мг/л* I. Запах ощущается, начиная с 0,13 *мг/л*. При конц-ии I 0,13—0,5 *мг/л* изменяются характеристики безусловного сгибательного рефлекса кролика (по Люблиной) и высшей нервной деятельности мышей (по Александрову и Цибиной). I является более ядовитым, чем 1, 2-дихлорэтан, метилметакрилат, C_6H_5Cl, CCl_4. Ориентировочной предельно допустимой конц-ией паров I в воздухе производственных помещений рекомендуется считать 0 02*мг/л*. Выдвигается требование герметизации технологич. процесса и защиты дыхательных путей, глаз и кожи рабочих. Б. Т.

67455. **Определение опасности от распространения в воздухе продуктов деления при аварии реактора.** **Меслер, Уиддос** (Evaluating reactor hazards from airborne fission products. Mesler Russell B., Widdoes Lawrence C.), Nucleonics, 1954, **12**, № 9, 39—41 (англ.)

Рассмотрены методы оценки опасности, могущей возникнуть при диспергировании в воздухе всех радиоактивных в-в (РВ) из атомного реактора в случае его аварии. Приведены ф-лы для расчета конц-ии РВ в воздухе для мгновенного и постоянного точечных источников на различных расстояниях от их центров. Построены графики максим. величин внешней и внутренней (за счет вдыхания РВ) доз облучения в зависимости от расстояния от центра аварии и скорости ветра для двух различных атмосферных режимов. Приведена таблица коэфф. для определения внутренней дозы для 22 радиоизотопов по этим графикам. Приведен график для определения мощности дозы внешнего облучения в случае осаждения РВ (напр., в случае дождя) на землю в круге данного радиуса. В. Л.

67456. **Загрязнения воздуха и их влияние на здоровье.** **Котин, Фальк** (Air pollution and its effect on health. Kotin Paul, Falk Hans L.), Calif. Med., 1955, **82**, № 1, 19—24 (англ.)

Исследовалось влияние искусств. тумана, полученного по методу Шеферда и др. (Shefferd a. ath. Anal. Chem., 1951, **23**, 1431—1440), на содержание в крови белков, аминокислот, ферментов, гемоглобина и его производных, O_2, CO_2, электролитов. Определены морфологич. изменения тканей дыхательных органов. С. Д.

67457. **Санитарное состояние воздуха промышленных районов и приспособления для улавливания промышленных отходов из воздуха. Части III, IV, V.** **Уэббер** (Some sanitary aspects of air and industrial air supplies. Parts 3, 4, 5. Webber H. F. P.), Brewers' J. (London), 1954, **90**, № 1063, 158—161; № 1064, 207—211; № 1065, 252—255 (англ.)

Рассматриваются различные загрязнения воздуха(пыль, продукты сгорания топлива и др.). Приводятся элементарные способы защиты от этих загрязнений. Большое внимание уделяется микроорганизмам, находящимся в воздухе. Описываются принципы кондиционирования воздуха в летний и зимний периоды применительно к условиям пивоваренных з-дов, а также висциновые, сухие и электростатич. фильтры. Части I, II см. РЖХим, 1955, 42222. С. Я.; А. С.; И. С.

67458. **Отбор и анализ пробы пыли.**— (Dust sampling measurement and analysis.—), Colliery Engng, 1954, **31**, № 363, 199—3203 (англ.)

Обзор исследовательских работ и применяемых методов отбора проб и анализа запыленного воздуха в практике лабораторий некоторых европейских стран (Англии, Германии, Австрии, Швеции и др.). Приведены схемы новейших приборов для отбора проб. Ю. С.

67459. **Удаление SO_2 из дымовых газов электростанций.** **Рис** (The removal of sulphur dioxide from power station waste gases. Rees R. Llewellyn), Sanitarian, 1955, **63**, № 11, 417—423 (англ.)

Приведены схемы процессов очистки дымовых газов электростанций от SO_2. Обсуждается вопрос о целесообразности очистки с экономич. и санитарной точек зрения. Г. Р.

67460. **Роль циклона в уменьшении загрязнения атмосферы.** **Стэрманд, Келси** (The rôle of the cyclone in reducing atmospheric pollution. Stairmand C. J., Kelsey R. M.), Chemistry and Industry, 1955, № 42, 1324—1330 (англ.)

Рассматриваются область применения, эксплуатационные характеристики и эффективность циклонных пылеуловителей (ЦП) четырех типов: 1) простых ЦП (пылеуловители-дымососы), 2) одиночных ЦП относительно большой производительности; 3) высокоэффективных групповых ЦП и 4)мультициклонов с большим числом параллельных элементов. Приведены кривые и таблицы эффективности фракционного пылеулавливания для всех типов ЦП частиц размером 5—855 μ. Установлено, что снижение черноты окраски дымового факела при установке ЦП составляет для ЦП-1 19%, ЦП-2 38%, ЦП-3 60% и ЦП-4 65%. Осаждение пыли в зоне радиусом 1 *км* от источника уменьшается от 98,5% (для ЦП-1) до 99,7% (для ЦП-4). Приведены стоимости начальных затрат на установку ЦП и эксплуатационных расходов. Ю. С.

67461. **Опасность пыли.** **Уэбстер** (The danger of dust. Webster Alec), Chem. Age, 1955, **73**, №1884, 373—377 (англ.)

Приведены меры предупреждения образования взрыво- и пожароопасных пылевоздушных смесей (вентиляция помещений, очистка вентиляционных воздуховодов от пыли, смачивание пыли,применение инертных газов и пр.). Приведены примеры наиболее опасных пылевоздушных смесей и перечислены возможные источники их воспламенения. Н. С.

67462. **Горючие газы, пары и жидкости.** **Мазуркевич** (Palne gary, pary i ciecze. Mazurkiewicz Andrzej), Ochrona pracy, 1955, **9**, № 6, 160—164 (польск.; рез. русс.)

Описаны причины воспламенения горючих газов, находящихся под повышенным или пониженным давлением. Рассмотрены примеры взрывов и пожаров горючих газов, просочившихся из производственных агрегатов и газопроводов наружу, а также и техника тушения пожаров. Воспламенению потоков горючих газов и жидкостей, движущихся по трубопроводам при высоких давлениях, способствует их электризация, возникающая при движении. Действие пенных огнетушителей является наиболее эффективным при высоте слоя пены 10—15 *см* и скорости его образования от 1,2 до 5,0 мин. в зависимости от размеров поверхности горения. С. Я.

67463. **Предупреждение пожаров на предприятиях мукомольной промышленности.** **Готье** (La prévention d'incendie dans l'industrie. Exemple d'application en meunerie. Gautier M. R.), Inds agric. et aliment, 1954, **71**, № 3, 227—232 (франц.)

Описаны существующие приборы, сигнализирующие о возникновении возможных очагов пожара: обычные

ХИМ

двухпластинчатые термич.; аэротермич.; термоэлектрич.; фоточувствительные приборы, сигнализирующие не только при появлении дыма, но и пыли в воздухе. Одна из последних моделей прибора реагирует на появление в воздухе газов, возникающих при перегреве горючих материалов. Действие прибора основано на применении солей радия, ионизирующих воздух, электропроводность которого изменяется в зависимости от примесей газов, проникающих в ионизационную камеру. Влияние других факторов (изменение влажности в воздухе и присутствие в нем пыли) сказывается незначительно. Приводятся фотографии и принципиальные схемы приборов. А. У.

67464. **Огнетушители и их применение. Коппи** (Gli estintori d'incendio. Cosa sono dove e come si impiegano. Coppi Enzo), Elettrificazione, 1956, № 3, 101—106 (итал.)

67465. **Воспламенение, вызываемое внезапным изменением давления. Зелле** (Zündgefahren beim Zubruchgehen von Unterdruckgefäßen. Selle Hermann), Explosivstoffe, 1955, **3**, № 8, 114—116 (нем.)

Экспериментально показана и подтверждена термодинамич. расчетом возможность воспламенения смесей горючих газов и паров при внезапном изменении давления (напр., при разрыве вакуум-аппарата, находящегося в среде горючих газовых смесей или внезапном проникновении воздуха в газо-паровое пространство вакуум-аппарата). При мгновенном выравнивании внешнего и внутреннего давлений возникает газовая волна, удар которой повышает т-ру газо-воздушной смеси до 500° и выше, что достаточно для воспламенения большинства смесей обычных горючих газов и паров с воздухом. М. Ф.

67466. **Процессы, связанные с опасностью несчастных случаев. Дьюинг** (Processes involving special hazards. Dewing T.), Manufact. Chemist, 1954, **25**, № 10, 423—427 (англ.)

Рекомендованы меры для предупреждения взрывов и воспламенений при хим. процессах, выполняемых в производственных масштабах. Так, при получении алкоголятов натрия (преимущественно из высших спиртов) вместо металлич. Na лучше брать спирт. р-р NaOH с соответствующим экстрагирующим р-рителем (бензол или толуол). В случае необходимости применения металлич. Na, напр. в качестве восстановителя, последний вводят в реактор в тонкоизмельченном состоянии при энергичном перемешивании и охлаждении. При непрерывных процессах введение Na осуществляется через затвор, создаваемый с помощью инертного газа. Рекомендованы также меры безопасности при проведении р-ций Гриньяра, применении металлич. Li при произ-ве Li-алкилов, применении активных катализаторов гидрогенизации, легковоспламеняющихся р-рителей, хранении мономеров, склонных к энергичному протеканию процессов полимеризации (введение ингибиторов) и пр. Н. С.

67467. **Техника безопасности при работе со сжатым воздухом. Гарсия-Перес** (Las actividades laborales en aire comprimido. Carcia Perez José), Bol. inform. sindic. constr., vidrio y ceram. 1956, **15**, № 154, 55—57 (исп.)

67468. **Техника безопасности в производстве лубяных волокон. Шкопек** (Bezpečnost práce průmyslu lýkových vláken. Škopek Ludvík), Bezpečn. a hyg. práce, 1953, **3**, № 11, 347—352 (чеш.)

Описан процесс обработки льна, конопли, джута и других лубяных волокон. К мероприятиям по технике безопасности относятся механич. подача сырья на вальцы или же применение устройств для предохранения рук рабочих от попадания между вальцами, ношение прилегающей к телу одежды с короткими рукавами и др. Выделяющаяся в процессе произ-ва пыль содержит до 13% SiO_2, поэтому следует установить местные отсосы и организовать рациональный воздухообмен. Для предупреждения загорания сырья следует предохранять его от трения и попадания в него масла. И. С.

67469. **Исследование лабораторно-опытной хлористолитиевой установки для кондиционирования воздуха за счет тепла низкого потенциала. Чернобыльский И. И., Кремнев О. А., Чавдаров А. С.**, Сб. тр. Ин-та теплоэнерг. АН УССР, 1955, № 12, 150—168

Снижение теплосодержания воздуха осуществляется осушающими р-рами LiCl с их последующей регенерацией под вакуумом с использованием тепла низкого потенциала. Дальнейшее понижение т-ры осушенного воздуха достигается адиабатич. увлажнением его водой (12—20°). Расчетным анализом и проведенными исследованиями выяснено, что хлористолитиевая установка для летнего кондиционирования воздуха позволяет поддерживать в помещении оптимальные параметры воздуха при наличии охлаждающей воды до 20°. Подтверждена возможность работы установки с использованием теплоносителя относительно низкого потенциала (теплофикационной воды ТЭЦ или отходов горячей воды промышленных предприятий) с т-рой 50—80° (в зависимости от т-ры охлаждающей воды (12—20°) при регенерации р-ра LiCl под вакуумом. Коэфф. использования низкопотенциального тепла 57—87%. Установка позволяет утилизировать для целей кондиционирования воздуха «холод» охлаждающей воды (12—20°), не пригодной для непосредственного использования в мокрых кондиционных камерах. И. Л.

67470. **Применение холода в установках искусственного климата. Линге** (Kälteverwendung bei Klima-Anlagen. Linge K.), Kältetechnik, 1954, **6**, № 5, 114—119 (нем.)

Описываются области применения установок искусств. климата и характер выполняемых ими операций: охлаждения, нагревания, увлажнения и подсушивания воздуха и автоматич. регулирования указанных процессов. Рассматриваются типы холодильных машин, применяемых для установок искусств. климата. Приведен способ расчета потребной холодопроизводительности установки. Р. Г.

67471 П. **Составы, препятствующие распространению пламени. Хапполдт** (Flame retardant compositions. Happoldt William B., Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 515881, 23.08.55

Составы, употребляемые против распространения пламени, содержат (в вес.%): политена ~50, трехокиси Sb 20—35 и твердых хлорированных углеводородов (имеющих в своем составе 55—80 вес.% Cl)⩾6. Ю. С.

67472 П. **Метод и аппарат для стерилизации воздуха с помощью пара. Вильсон** (Method of and apparatus for vapor sterilization of air. Wilson Broadus). Пат. США 2715056, 9.08.55

Аппарат для стерилизации и кондиционирования воздуха состоит из корпуса, заключающего два смежных резервуара с водой и гликолем, а также расположенными над ними нагревательными элементами, и с фитильными устройствами, частично погруженными в воду и гликоль. Воздух, проходя над резервуаром с водой, увлажняется ее парами и, проходя над резервуаром с гликолем, осушается. И. Л.

См. также: Отравления и борьба с ними 65607, 65609, 66365, 67016, 67017; 19705Бх. Пожары и взрывы 65879, 67435. Удаление радиоактивных отходов 65926. Определение пыли в воздухе 67438. Техника безоп. при обучении химии 64107.

XUM

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

Основания теоретической химии. Волновая механика в применении к исследованию атомов и молекул. **Додель** (Les fondements de la chimie théorique. Mecanique ondulatoire appliqueé à l'éthude des atomes et des molécules. Daudel Raymond. Traité phys. théor. et phys. math. VI. Paris, Gauthier — Villars, 1956, 236 p., ill.) (франц.)

Книга представляет собой четвертый выпуск из серии «Traité de physique théorique et de physique mathématique», содержащий изложение идей и принципов основных методов современной квантовой химии. Изложение рассчитано на читателя, знакомого с основами нерелятивистской квантовой механики; книга предназначается для лиц, специализирующихся в области квантовой химии.

Книга начинается вводными замечаниями о волновой механике систем с кратким изложением основ вариационного метода, метода возмущений и «метода отклонений».

В первой части книги излагается квантовомеханическая теория электронного строения атома. Описаны принципы основных методов расчета многоэлектронных атомов и, в том числе, метода самосогласованного поля. Подробно рассмотрено понятие оболочки.

Вторая часть содержит изложение принципов основных методов расчета молекул: метода мезомерии, различных приближений метода молекулярных орбит (включая метод ЛКАО с самосогласованным полем и учет взаимодействия конфигураций), метода спиновых состояний. Кратко описаны основные идеи расчета колебаний и вращений молекул, приведен обзор важнейших энергетических, геометрических, электрических и магнитных характеристик молекул. Последняя глава второй части представляет собой анализ представлений о химической связи и ее типах в свете современных методов расчета.

Автор указывает, что строению конкретных молекул и их реакционной способности предполагается посвятить отдельные выпуски этой серии. Д. Б.

Коллоиды и гели. **Дюкло** (Colloides et gels. Duclaux I. Paris, Gauthier — Villars, 1953, 292 p., ill.) (франц.)

Книга принадлежит перу одного из крупнейших современных французских исследователей в области коллоидов. Автор указывает в предисловии, что книга представляет собой введение в коллоидную химию и что в ней сознательно отведено очень мало места математическим теориям и формулам, так как эти теории, по мнению автора, небезупречны и, кроме того, их изложение слишком увеличило бы объем книги. Изложение носит по преимуществу описательный характер, особое внимание уделено опытным фактам и их качественному истолкованию. Химики и технологи, желающие познакомиться с современным состоянием коллоидной химии, но не обладающие достаточными математическими знаниями, получат от книги большое удовлетворение, так как предмет изложен в ней чрезвычайно просто и ясно; вместе с тем изложение находится на современном научном уровне и охватывает практически все коллоидные проблемы.

Книга состоит из 14 глав:

I. Общие свойства коллоидов.
II. Получение коллоидных растворов.
III. Методы исследования коллоидных растворов.
IV. Методы отделения дисперсной фазы.
V. Определение молекулярного веса.
VI. Свойства коллоидных растворов.
VII. Химическое строение коллоидных частиц.
VIII. Коллоидные электролиты.
IX. Устойчивость коллоидных систем.
X. Коагуляция и флокуляция.
XI. Равновесие в коллоидных растворах.
XII. Коллоиды в твердом состоянии.
XIII. Форма молекул в коллоидных растворах.
XIV. Гели.

Н. Ф.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Б

В

Г

Д

Е

Ж

З

И

Й

К

Л

М

Н

XUM

C

XUM

XUM

XUM

XUM

M

N

O

P

XUM

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

XUM

Технический редактор *А. И. Рунова*

Подписано к печати 19/XII 1956 г. Формат бумаги $84 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. $15^5/_8$ Печ. л. 50,43
Уч.-изд. л. 86,3 Тираж 4.875 экз. Зак. 933

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 22 р. 50 к.

Printed in the USSR

XUM